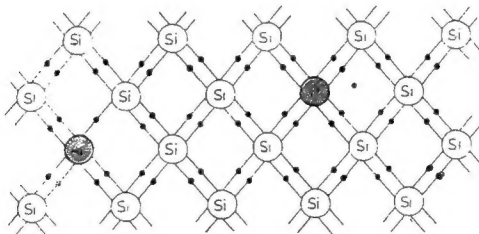
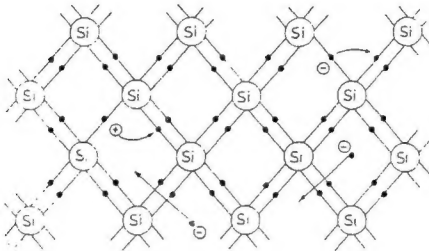


كيمياء الحفز والسطوح



دكتور / محمد مجدى عبد الله واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية

بكلية العلوم - جامعة الأزهر

٢٠٠٤



كيمياء الحفز والسطوح

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ اقْرَأْ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ (۳) الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ (۴) عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ يَعْلَمْ (۵) ﴾

صدق الله العظيم

سورة العلق (۳ - ۵)

كيمياء الحفز والسطوح

دكتور/ محمد مجدى عبد الله واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
بكلية العلوم - جامعة الأزهر

الكتاب : كيمياء الحفز والسطوح
المؤلف : أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل
رقم الطبعة : الأولى
تاريخ الإصدار : ١٤٢٥ هـ - ٢٠٠٤ م
حقوق الطبع : محفوظة للمؤلف
الناشر : دار النشر للجامعات
رقم الإيداع : ٢٠٠٢/٢٠٧٨٤
التقديم الدولي : ISBN 977 - 316 - 120 - X
الكوود : ٢/٢٩٢

لا يجوز نسخ أو استعمال أى جزء من هذا
الكتاب بأى شكل من الأشكال أو بأية وسيلة من
الوسائل المعروفة منها حتى الآن أو ما يستجد
مستقبلاً . سواء بالتصوير أو بالتسجيل على أى
أشرطة أو أقراص أو حفظ المعلومات واسترجاعها
دون إذن كتابى من المؤلف .

دار النشر للجامعات - مصر

ص . ب ١٢٠ محمد فريد ١١٥١٨ - القاهرة - تليفاكس : ٤٥٠٢٨١٢

لله

إلى روح أبي وأمي ...

إلى زوجتي وأولادي وأحزادي ...

إلى أبنائي وبناتي الطلاب ...

إلى إخواني الباحثين والباحثات ...

إلى كل طلاب العلم ...

المؤلف

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة

أحمدك الله حمداً طاهراً مباركاً يليق بجلال وجهك وعظيم سلطانتك وأصلى
وأسلم على معلم البشرية سيدنا محمد وعلى آله وصحبه وبعد ..

فحرصاً مني على توفير المراجع اللازمة لدراسة فروع الكيمياء الفيزيائية فيسرني
أن أقدم للمكتبة العربية هذا الجهد المتواضع وهو « كيمياء الحفز والسطوح » ، ولو
نظرنا إلى هذا الفرع لوجدنا أن أية صناعة مهمة من الصناعات القائمة في عصرنا هذا
لا تخلو من عمليات الحفز وعمليات الإمتزاز والإبتزاز ، ومثال ذلك صناعات البترول
والزيوت والصابون والألبان والأصباغ . كما تتدخل كيمياء الحفز والسطوح في
معظم العمليات الحيوية التي تتم في جسم الإنسان . وتلعب العوامل الحفازة دوراً هاماً
في دعم وتطور الاقتصاد الوطني في أي بلد ، كما تساهم العوامل الحفازة في قيام
وتطور الصناعات المختلفة ، كما تساهم في التقدم التكنولوجي الذي نعيشه في عصرنا
هذا .

ولقد حاولت جاهداً أن يكون عرض الموضوعات به كثير من العمق والشمول
حتى تفي بمتطلبات طالب الجامعة وأيضاً تكون عوناً لطلاب الدراسات العليا
والباحثين في مجال كيمياء الحفز والسطوح . وكذلك الباحثين في مجالات فيزياء
الحالة الصلبة وفيزياء السطوح وأيضاً المهندس الكيميائي والمهتمين في قطاعات
الصناعات المختلفة .

وأسال الله العلي القدير ، أن يوفقنا جميعاً دارسين وباحثين ..

والله ولي التوفيق ،،

المؤلف

دكتور/ محمد مجدى عبد الله واصل

المحتويات

الصفحة

١١	أولا ، كيمياء الحفز
١٣	- المقدمة
١٣	- عملية الحفز
١٣	- العوامل الحفازة
١٤	- بعض خصائص الحفازات
١٥	- أنواع العامل الحفاز المحضر
١٥	- العامل الحفاز الفلزى ، والعامل الحفاز المركب
١٧	الفصل الأول ، التفاعلات الحفزية المتجانسة ،
١٨	- التفجير فى طاقة الوضع فى العمليات الحفزية
٢٠	- الكيمياء الحركية للتفاعلات الحفزية المتجانسة
٢١	- التحلل الحفزى المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين
	- التحلل الحفزى المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات
٢٢	الكرومات
	- التحلل الحفزى المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات
٢٣	المولبيدات
٢٥	- الحفز الحامضى والقاعدى
٢٨	- الحفز الحامضى النوعى والقاعدى النوعى
٢٩	- الحفز الحامضى العام والقاعدى العام
٣٦	الفصل الثانى ، التفاعلات الحفزية غير المتجانسة ،
٣٦	- ألفة عامل الحفز غير المتجانس
٣٦	- استرجاع عامل الحفز
٣٧	- الطبيعة الخاصة لعامل الحفز فى تأثيره
٣٧	- ظاهرة تسمم العامل الحافز
٤٠	- عمليات التشبيط فى التفاعلات غير المتجانسة
٤٢	- نظريات الحفز

٤٢	- نظرية المراكز النشطة
٤٣	- المقارنة بين تأثير السم على إمتزاز المواد المتفاعلة والحفز
٤٤	- نظرية تبلور للمراكز النشطة
٤٥	- نظرية تكوين مركب وسط
٤٧	- النظرية الحديثة للحفز بالتلامس
٤٩	الفصل الثالث : تحضير العامل الحافز :
٤٩	- تحضير العامل الحافز
٥١	- دراسة سطح وطبيعة العامل الحافز
٥٣	- العوامل الحفازة من الموصلات
٥٣	- العوامل الحفازة من العوازل
٥٤	- العوامل الحفازة من أشباه الموصلات
٥٦	- دور العيوب البلورية فى النشاط الحفزى
٦٣	- العامل الإلكترونى والنشاط الحفزى
٦٦	- تركيب سطح العامل الحافز والنشاط الحفزى
٧٢	- المرقبات والعوامل الحفزية
٧٥	- فعل العامل الحفزى
٧٧	- التسمم والإعاقة والإتساخ
٨٢	- عامل حفز الإتساخ
٨٣	- التلبد
٨٣	- ميكانيكية النشاط الحفزى
٨٩	(أ) تفاعلات التفكك المحتملة على نوع واحد من الجزئيات
٨٩	(ب) التفاعلات ثنائية الجزئية
٩٠	(ج) حساب العامل غير الأسى فى معادلة السرعة
٩٠	- تطور العوامل الحفازة
٩٠	- حركيات تفاعل السطح
٩٠	١ - تفاعل أحادى الجزئية
٩٢	٢ - تفاعل ثنائى الجزئية
٩٣	٣ - العوامل الحركية وتركيب العامل الحافز

- ٩٥ تفاعلات تشتمل على الإمتزاز والنشاط الحفزي
- أولاً : تفاعلات التبادل الحفزي للهيدروكربونات المشبعة مع
 ٩٥ الديوتيريوم
- ١٠١ ثانياً : الهدرجة الحفزية للأوليفيات
- ١٠٦ ثالثاً : الهدرجة الحفزية للأستيلين والمركبات الأستيلينية
- ١٠٧ رابعاً : الهدرجة الحفزية للمركبات الأروماتية
- ١٠٩ خامساً : الهدرجة الحفزية للمجاميع غير المشبعة
- ١١٠ سادساً : التفاعلات الحفزية لفيشر - ترويش
- ١١١ سابعاً : التفكك الحفزي لحامض الفورميك
- ١١٢ ثامناً : التفاعلات الحفزية التي تحدث بميكانيكية أيون الكاربونيوم .
- ١١٥ **ثانياً ، كيمياء السطوح**

الفصل الرابع : الإمتزاز

- ١١٧ - أنواع الإمتزاز
- ١١٦ - الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي
- ١٢٠ - الإمتزاز الموقعي والإمتزاز غير الموقعي
- ١٢١ - الإمتصاص
- ١٢٢ - أنواع الإمتصاص
- ١٢٢ - الفرق بين الإمتصاص والإمتزاز
- ١٢٣ - طاقات الإمتزاز
- ١٢٤ - حركية الإمتزاز والإمتصاص
- ١٢٨ - قياسات الإمتزاز والإمتزاز والإمتصاص
- ١٣٠ - أنواع السطوح المستعملة في تجارب الإمتزاز
- ١٣٣ - الإمتزاز وعلاقته بالاندماج
- ١٣٦ **الفصل الخامس : الإمتزاز في المحلول**
- ١٣٦ - التوتر السطحي
- ١٣٩ - الخاصية الشعرية

١٤٢ تأثير درجة الحرارة على الشد السطحي
١٤٣ تركيب وطبيعة أغشية السطح
١٤٤ ضغط الغشاء والقوانين الغازية
١٤٩	الفصل السادس : دراسة الإمتزاز :
١٤٩ ايزوثيرمات الإمتزاز
١٥٦ حرارة الإمتزاز
١٦١ أسئلة متنوعة
١٦٥ المراجع
١٦٩ المصطلحات العلمية

أولاً : كيمياء الحفز

بسم الله الرحمن الرحيم

كيمياء الحفز

مقدمة :

تختص كيمياء الحفز بدراسة التفاعلات الحفزية ، والعوامل الحفازة وتحضيرها وخواصها . وأيضاً الحركية الكيميائية للتفاعلات الحفزية ، سواء في الحالة المتجانسة أو غير المتجانسة . وكذلك التطبيق العملي في معظم الصناعات الكيميائية .

عملية الحفز : Catalysis

هي العملية التي يحدث فيها تغير في سرعة التفاعل الكيميائي تحت تأثير إضافة بعض المواد (الحفازات) وإما أن تكون هذه العملية متجانسة أى أن التفاعلات والمواد الحفازة من صنف واحد ، أو تكون غير متجانسة بمعنى أن يختلف صنف الحفازات عن المتفاعلات .

العوامل الحفازة (الحفازات) : Catalysts

هي المواد التي تضاف إلى التفاعل الكيميائي فتغير من سرعته . فإذا زادت سرعة التفاعل الكيميائي ، سمى العامل الحفاز موجب أى أن هناك عوامل حفازة موجبة ، ولكن إذا قلت سرعة التفاعل الكيميائي سميت بالعوامل الحفازة السالبة .

ولقد وجد أن التغير في سرعة التفاعل الكيميائي يتناسب تناسباً طردياً مع تركيز العامل الحفاز وذلك في التفاعلات الحفزية المتجانسة .

كذلك وجد أن العامل الحفاز يشارك في التفاعل ذاته ، حيث تكون هذه المشاركة عن طريق تكوين المركب الوسيط النشط الذي يظهر في بداية التفاعل ، ثم بعد ذلك في نهاية التفاعل يعود العامل الحفاز دون أن يتغير كيميائياً ، ولكن أحياناً نجد أن العامل الحفاز الصلب قد يتغير من بللورات خشنة إلى بللورات ناعمة في نهاية التفاعل . كما يحدث في بللورات ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 عند استخدامها في تحلل كلورات البوتاسيوم . فنجد أن هذه البللورات تتحول في نهاية التفاعل إلى بودرة ناعمة . وهذا تغير فيزيائي في الشكل فقط .

بعض الخصائص العامة للحفازات :

١ - لابد أن تكون كمية العامل الحافز المطلوبة لإحداث تغير في سرعة التفاعل الكيميائي تكون دائماً صغيرة . حيث أظهرت النتائج العملية أن ١٠-١٣ جرام مكافئ من كبريتات النحاس Cu SO_4 تكفى لإحداث تغير في سرعة تفاعل أكسدة كبريتات الصوديوم بواسطة الأكسجين في وسط مائي .

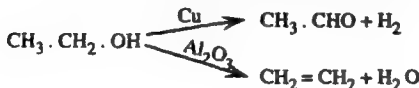
٢ - كذلك وجد أن عامل الحفز لا يمكن أن يزيح نقطة الإتزان في التفاعلات العكسية ، لأن عامل الحفز يؤثر بنفس الطريقة والكمية على التفاعل الطردى والعكسى . ومثال ذلك نجد ١٩٪ من يوديد الهيدروجين تتحلل عند ٣٥٠ م° . وفي الجدول التالي رقم (١) نجد أن الإتزان في تحول البارالدهيد إلى الدهيد يعتبر ثابتاً على الرغم من الأخذ في الاعتبار طبيعة العامل الحافز وكميته .

جدول رقم (١)

تأثير اختيار عامل الحفز عند ٦٠,٥ م°
في التفاعل العكسى لتحول البارالدهيد إلى الدهيد

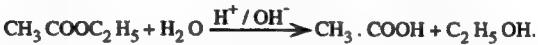
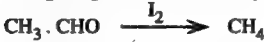
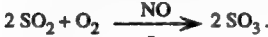
عامل الحفز	كمية عامل الحفز المستخدمة	الزيادة في الجسم عند القرب من الإتزان
ثانى أو كيد الكبريت SO_2	٠,٠٦٨	٨,١٩
كبريتات الزنك Zn SO_4	٢,٧	٨,١٣
حمض الهيدروكلوريك HCl	٠,١٣	٨,١٥
حمض الأكساليك $(\text{COOH})_2$	٠,٥٢	٨,٢٧
حمض الفوسفوريك $\text{H}_3 \text{PO}_4$	٠,٥٤	٨,١٠

٣ - أيضاً وجد أن كل عامل حفز متخصص : حيث يغير سرعة تفاعل واحد أو مجموعة تفاعلات محددة فمثلاً يتحلل الكحول الإيثيلي إلى ماء وإيثيلين في وجود أكسيد الألومنيوم كعامل حافز ، بينما يتحلل الكحول الإيثيلي إلى الهيدروجين والأسيتالدهيد في وجود النحاس كعامل حفز كما يلي

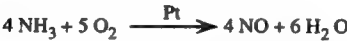


وتقسم التفاعلات الحفزية إلى نوعين : وهما تفاعلات حفزية متجانسة ،
وتفاعلات حفزية غير متجانسة . وهناك بعض الأمثلة :

(أ) التفاعلات الحفزية المتجانسة : Homogeneous Catalytic Reactions



(ب) التفاعلات الحفزية الغير متجانسة : Homogeneous Catalytic Reactions



تحضير العامل الحافز : Preparation of Catalyst

يمتاز العامل الحافز المحضر بهدف استخدامه في العمل بمساحة سطح صغيرة ،
وبفاعلية قليلة قياساً بالعامل الحافز المحضر بهدف استخدامه في الصناعة . حيث يمتاز
الأخير بمساحة سطح كبيرة وفاعلية أيضاً عالية . ويمكن تقسيم العوامل الحفازة من
ناحية التحضير إلى نوعين :

العامل الحافز الفلزي ، والعامل الحافز المركب ، فالعامل الحافز الفلزي

هو الذي يحضر على هيئة مختلفة مثل الفشاء أو السلك أو الشريط وأحياناً يكون
على هيئة محلول غروي أو معلق . بينما العامل الحافز المركب يحتوي على مركب
واحد أو عدة مركبات . وتختلف نسبة أحد المركبين إلى الآخر ، فأحياناً يوجد
أحدهما بنسبة ضئيلة جداً ، وهذه النسبة البسيطة تعمل على زيادة وتحسين خواص
العامل الحافز . وهذه المادة المضافة إلى عامل الحفز بنسبة ضئيلة جداً تسمى بالمنشط
Promoter . وأحياناً تكون نسبة أحد المركبين في العامل الحافز كبيرة ، وذلك بهدف
إلغاء بعض الخواص غير المطلوبة ، والعمل على تحسين الخواص الفيزيائية للعامل
الحافز . وعند ذلك يسمى بالسند أو الحامل Support, Carrier .

وهناك بعض العمليات الضرورية لتحضير المعدن الحافز وهي : أنه لابد من اختيار المادة الأولية المستعملة في تحضير العامل الحافز ، ولابد من تنقية المادة الأولية وإزالة الشوائب منها ، كما يجب تحويل المادة الأولية النقية عن طريق التفاعلات الكيميائية إلى العامل الحافز المطلوب . وأيضاً يجب تجهيز العامل الحافز على شكل حبيبات أو مسحوق أو ترسيب على حامل ، ويجب تنشيط العامل الحافز المحمل بواسطة تعريضه لغاز أو بخار من مادة معينة . ويمكن من خلال عمليات الأكسدة والاختزال تغيير بعض خواص العامل الحافز . ومثال ذلك تحضير غشاء من النحاس بفاعلية عالية من فلز النحاس باختزال الراسب الذي يتكون عند إضافة محلول الأمونيا إلى محلول نترات النحاس .

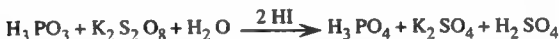
ولقد وجد أن ظروف تجفيف الراسب المتكون ومن ثم طحنه إلى رقائق صغيرة تؤثر تأثيراً كبيراً على التركيب الكيميائي للمادة الناتجة ، وتستعمل أملاح الفورمات والأكسالات والأمينات للحصول على الأكاسيد الفلزية أو على الفلزات نفسها ، وذلك عن طريق تسخين هذه المواد حتى تتفكك وتتطاير منها الأجزاء العضوية وتبقى الأكاسيد أو الفلزات .

التفاعلات الحفزية المتجانسة Homogeneous Catalytic Reactions

هناك أمثلة كثيرة للتفاعلات الحفزية المتجانسة مثل :

- ١ - تفاعلات الأسترة والتصبين للأسترات بواسطة الأحماض .
- ٢ - تفاعلات تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة الأيونات في المحلول .
- ٣ - تفاعلات تحول السكريات .
- ٤ - تفاعلات البلمرة للأوليفينات السائلة بواسطة حمض الكبريتيك .
- ٥ - تفاعلات البلمرة للأوليفينات البخارية بواسطة فلوريد الهيدروجين .
- ٦ - تفاعلات الألكلة للبارافينات أو البنزين مع الأوليفينات في وجود ثالث كلوريد البورون أو فلوريد الهيدروجين .
- ٧ - تفاعلات تحضير البروتين والميتابلازم بواسطة الإنزيمات .

ولقد تبين أن غالبية هذه التفاعلات الحفزية المتجانسة تتم عن طريق تكوين مركب وسط نشط ، ويكون نتيجة اتحاد أحد المواد المتفاعلة مع العامل الحافز . ومثال ذلك : أكسدة حمض الأرتوفوسفوريك مع فوق كبريتات البوتاسيوم بواسطة يوديد الهيدروجين :



ويتبع خطوات سير هذا التفاعل وجد أنه في البداية يكون عديم اللون ثم بعد فترة يتكون لون بني يعزى إلى تكوين اليود . وفي نهاية التفاعل يعود إلى عديم اللون . وهذا يدل على أن التفاعل يتم على خطوتين : الأولى ويتكون منها المركب الوسط وهو اليود كما يلي :

الخطوة الأولى : تكوين المركب الوسط النشط :



المركب الوسط النشط (بني اللون)

الخطوة الثانية : وهي إعادة تنشيط عامل الحفز يوديد الهيدروجين وتحول حمض الأرتوفوسفوريك إلى حمض الفوسفوريك كما يلي :



وهناك مثال آخر على ذلك : وهو أكسدة أيون الثيوكبريتات بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في وجود وسط حامضي أى أن :

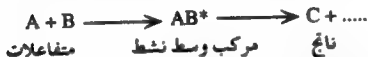


وعامل الحفز هنا هو أيون الهود (I^-) . حيث وجد أن هذا التفاعل يتم على ثلاث خطوات ينتج بها مركبين وسطين نشطين هما 10^- , I_2 كما يلي :



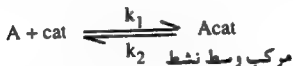
التغير في طاقة الوضع في العمليات الحفزية :

نفرض أن لدينا تفاعل ثنائي الجزيئية يتم بدون عامل حفز ، وبمقارنته بتفاعل مثله يتم في وجود عامل حفز لمعرفة مدى التغير في طاقة الوضع لكل منهما . نجد في حالة عدم وجود عامل حافز يكون التفاعل كما يلي :

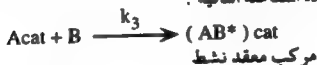


ولكن في وجود عامل حفز نجد أن التفاعل يتم على ثلاث خطوات هي :

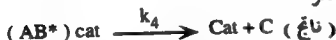
١ - تكوين المركب الوسيط النشط Acat نتيجة لتفاعل عكسي بين عامل الحفز واحد المواد المتفاعلة :



٢ - تكوين المركب المعقد النشط Cat (AB^+) نتيجة لتفاعل المركب الوسيط النشط الناتج من الخطوة الأولى مع المادة المتفاعلة الثانية :



٣ - تكوين الناتج وإعادة عامل الحفز

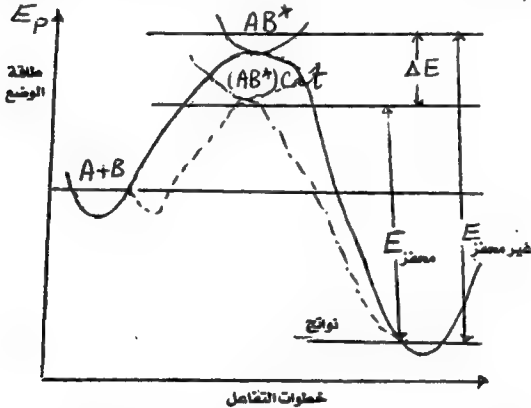


وشكل التغير في طاقة الوضع معروف بالنسبة للعمليات الغير حفزية .

إما العمليات الحفزية ، فنلاحظ أن المركب الوسط ينتج أولاً ، كنتيجة لأن طاقة الوضع للنظام تختلف عن الحالة الأولية بمقدار حرارة تكوين مادة المركب الوسط $Acat$. وبعد ذلك ينتج المركب المعقد النشط Cat (AB^*) الذي تكون طاقته مقابلة لأعلى وضع في منحنى الطاقة . وبعد ذلك يتحلل المركب المعقد النشط Cat (AB^*) إلى الحالة النهائية على اعتبار أن طاقته مطابقة للعمليات الغير حفزية . ولو أن شكل الانتقال من المركب المعقد النشط في غياب عامل الحفز إلى ظهور المركب المعقد النشط في منهجية العمليات الحفزية يكون طارد للحرارة . أى أن :



وعندما تكون ΔH أقل من الصفر فإن طاقة التنشيط للعمليات الحفزية تكون أقل بمقدار ΔE عن طاقة التنشيط للعمليات التي تتم بدون عامل حفز كما في الشكل التالي :



ونجد اختلاف طاقة التنشيط باستخدام عامل حفز نشط عن العمليات التي تتم بدون عامل حفز بمقدار ٤٠ كيلو جول / مول أو أكثر . وبالتالي فإن سرعة التفاعلات الحفزية تكون أكبر من التي تتم بدون عامل حفز بمقدار $10^5 \times 2$ مرة عند درجة حرارة ٣٠٠ درجة مطلق .

الكيمياء الحركية للتفاعلات الحفزية المتجانسة

Kinetics of homogenous catalytic reactions

تبين مما سبق أن التفاعلات الحفزية المتجانسة تتم على ثلاث خطوات هي :



- أوضحت نظرية المعقد النشط أن سرعة التفاعل الحفزي المتجانس تتحدد

بسرعة تحلل هذا المركب المعقد النشط إلى نواتج . أى أن أبطأ خطوة في هذا

التفاعل هي رقم (٣) وبناءً على ذلك فإن معادلة سرعة التفاعل تكون :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_4 [(\text{AB}^*) \text{Cat}] \quad (4) \dots\dots\dots$$

وفي هذه المعادلة السابقة لا بد من الحصول على تركيز المركب المعقد النشط

وذلك بتطبيق مبدأ الحالة المستقرة . نجد أن سرعة تكوين المركب المعقد النشط هي :

$$\frac{d(\text{AB}^*) \text{cat}}{dt} = k_3 [\text{Acat}] [B] - k_4 [(\text{AB}^*) \text{cat}] = \text{صفر} \quad (5) \dots\dots\dots$$

$$\therefore [(\text{AB}^*) \text{cat}] = \frac{k_3}{k_4} [\text{Acat}] [B] \quad (6) \dots\dots\dots$$

وبالنظر إلى المعادلة رقم (٦) يتضح أنه لا بد من معرفة تركيز المركب الوسيط (Acat)

وذلك بتطبيق مبدأ الحالة المستقرة نجد أن سرعة تكوين المركب الوسيط النشط هي :

$$\frac{d(\text{Acat})}{dt} = k_1 [A] [\text{cat}] - k_2 [\text{Acat}] - k_3 [\text{Acat}] [B] = 0 \dots (7)$$

وبذلك يكون :

$$[\text{Acat}] = \frac{k_1 [A] [\text{cat}]}{k_2 + k_3 [B]} \quad (8) \dots\dots\dots$$

وبالتعويض بمعادلة (٨) في معادلة (٦) حتى نحصل على تركيز المركب المعقد

النشط . وبذلك يمكن التعويض بعد ذلك في المعادلة الرئيسية التي تعبر عن

سرعة التفاعل بأكمله وهي معادلة رقم (٤) فنحصل على :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 + k_3 [A] [B]}{k_2 + k_3 [B]} [\text{cat}] \quad (9) \dots\dots\dots$$

ويتضح من هذه المعادلة أن سرعة التفاعل الحفزي المتجانس تتناسب مع تركيز

عامل الحفز وهذا يتفق تماماً مع النتائج العملية .

التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2

التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين في محلول مائي يكون باستخدام عامل حفز مثل أيونات : MoO_4^{2-} ، WO_4^{2-} ، $Cr_2O_7^{2-}$ ، Fe^{3+} ، Fe^{2+} .

وفي عام ١٩٢٦ قام العالم شبتلسكى باستخدام هذا التفاعل وهو التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين كمثال لشرح نظرية تكوين المركب الوسط النشط في التفاعلات الحفزية المتجانسة . وقام هذا العام بوضع خطوات هذه النظرية كما يلي :

- ١ - أن عامل الحفز يكون مركب وسط نشطاً غير مستقر مع أحد المواد المتفاعلة .
- ٢ - تفاعل تكوين هذا المركب الوسط النشط يكون نسبياً تفاعل عكسي سريع .
- ٣ - هذا المركب الوسط الغير مستقر يتحلل نسبياً وببطء إلى التواتج وعامل الحفز .
- ٤ - السرعة الكلية لهذه العملية تتناسب مع تركيز المركب الوسط .

ولتوضيح هذه النظرية نفرض أن تكوين المركب الوسط يمثل بالمعادلة الآتية :



حيث A = جزئ من المواد المتفاعلة . n = عدد الجزيئات المتفاعلة .

Cat = جزئ عامل الحفز . M = جزئ المركب الوسط المتكون .

وحيث أن التفاعل الأول تفاعل عكسي . فإن ثابت الإتزان يكون :

$$K = \frac{[M]}{[A]^n [Cat]}$$

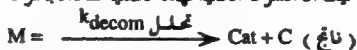
حيث $[cat]_0 - [M] = [cat]$ حيث $[cat]_0$ هو التركيز البدئي للحافز .

$$\therefore K = \frac{[M]}{[A]^n ([Cat]_0 - [M])}$$

ومن ذلك يمكن الحصول على تركيز المركب الوسط المتكون أى :

$$[M] = \frac{K [A]^n [Cat]}{1 + K [A]^n}$$

وحيث أن السرعة الكلية لهذه العملية تتحدد بسرعة تحليل المركب الوسط .



$$\begin{aligned} \frac{-d[A]}{dt} &= k_{\text{decom}} [M] \quad \text{إذن نحصل على :} \\ &= \frac{k_{\text{decom}} k [A]^n [\text{Cat}]}{1 + k [A]^n} \end{aligned}$$

من هذا يتضح :

أولاً : أن سرعة هذا التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز عامل الحفز .

ثانياً : أن رتبة هذه العملية تكون بين الصفر و n ويلاحظ أنه عندما يكون $K[A]^n$ أكبر من الواحد . فإن الإتزان يزاح ناحية تكوين المركب الوسط ونجد أيضاً أن رتبة هذه العملية تساوى صفر كما يلي :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_{\text{decom}} [\text{Cat}]$$

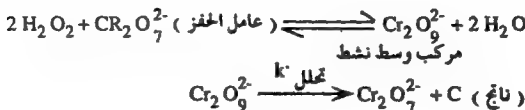
ولكن عندما يكون $K[A]^n$ أقل من الواحد . فإن الإتزان يزاح ناحية المواد المتفاعلة وتكون رتبة هذه العملية تساوى n كما يلي :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_{\text{decom}} [A]^n [\text{Cat}]$$

وفيما يلي دراسة بعض حالات التحلل الحفزي المتجانس لفرق أكسيد الهيدروجين .

أولاً - التحلل الحفزي المتجانس لفرق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الكرومات :

عند دراسة التحلل الحفزي المتجانس لفرق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيون الكرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ وذلك بتغير درجة الحرارة للعملية من صفر إلى ٥٦ م° ولقد تبين أنه بتغير درجة الحرارة في المدى السابق ، فإن رتبة التفاعل تتغير من صفر إلى ٠.٢ وأن تكون المركب الوسط يكون طارد للحرارة من الرتبة الثانية أى أن التفاعل يتم هكذا :



ولقد وجد أن حرارة هذا التفاعل ΔH تساوى = - ١١,٤ كيلو جول / مول .

وطبقاً لنظرية المركب الوسط ، فإن سرعة التفاعل تتحدد بسرعة تحلل المركب الوسط النشط $Cr_2O_9^{2-}$ أى أن المعادلة الحركية تكون كما يلي :

$$\frac{-d[H_2O_2]}{dt} = k_{decom} [Cr_2O_9^{2-}]$$

$$= \frac{k_{decom} k [Cr_2O_7^{2-}][H_2O_2]^2}{1 + k [H_2O_2]^2}$$

ثانياً. التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الموليبدات ، من أهم تطبيقات نظرية المركب الوسط هي التي قام بها العالم « كوبوزيف » حيث قام بعملية التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين في وجود أيونات الموليبدات . ولقد نجح في فصل مركبين وسطين : الأول ولونه أصفر وهو فوق الموليبدات MoO_6^{2-} والذي يتكون كما يلي :



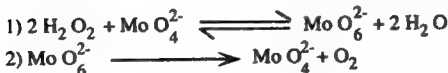
والمركب الوسط الثانى ولونه أحمر والذي يتكون كما يلي :



وبلاحظ أن فوق الموليبدات الأحمر يتكون عندما يزداد تركيز فوق أكسيد الهيدروجين وكلا المركبين غير مستقرين حركياً . فسرعة تحلل فوق الموليبدات الأصفر هي :



وعلى ذلك فالتفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :



بينما تكون سرعة تحلل فوق الموليبدات الأحمر كما يلي :



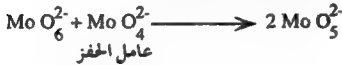
وتكون أكبر أربع مرات ونصف عن سرعة تحلل فوق الموليبدات الأحمر ، وعلى ذلك يكون التفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :



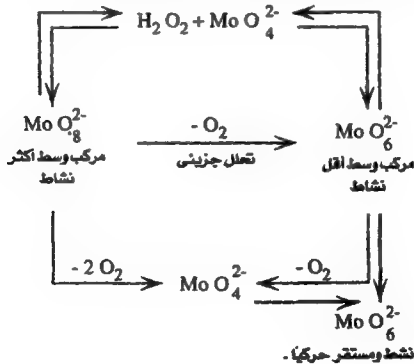
وفى تعرف آخر على هذه النظرية تبين أن فوق الموليبدات الأحمر يتحلل جزء منه جانبياً إلى فوق الموليبدات الأصفر كما يلى :



كما وجد أيضاً أن فوق الموليبدات الأصفر يتفاعل مع عامل الحفز ليعطى مركب وسط ثالث غير نشط ومستقر حركياً وهو Mo O_5^{2-} كما يلى :

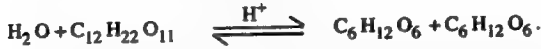
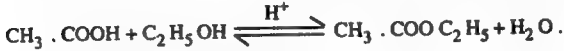


ويمكن وضع كل تفاعلات المركبات الوسيطة الناتجة من تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيون الموليبدات Mo O_4^{2-} فى المخطط التالى :



الحفز الحامضي والقاعدي Acid-Base Catal

كثير من التفاعلات في المحاليل يتم إتمامها بوجود أيونات الهيدروجين (حامضي) أو أيونات الهيدروكسيل (قاعدي) مثل استرة الأحماض والكحولات ، والتحلل المائي للإسترات وكذلك تحلل السكر :



وقبل الدخول في ميكانيكيات وحركات التفاعلات الحفزية المتجانسة بواسطة الأحماض أو القواعد ، لابد من شرح مفصل لتعريفات الأحماض والقواعد .

وطبقاً لتعريفات التي وضعها برونستد ولورى فإن :

الحمض : هو المادة التي تمنح البروتون .

القاعدة : هي المادة التي تكتسب البروتون .



وهذا النوع من الحمض والقاعدة كما في المعادلة السابقة يسمى متبادل . ومحلل الحمض في الماء يحتوى على زوجين متبادلين من الحمض والقاعدة كما يلي :



والمحاليل المائية للقواعد تحتوي على زوجين متبادلين من الأحماض والقواعد مثل :



يتضح مما سبق أن الماء يلعب دور كلاً من الحمض والقاعدة . والمواد التي تستطيع أن تعطي أو تأخذ البروتون تسمى متردة . وبالتالي فليست الجزئيات فقط وإنما الأيونات

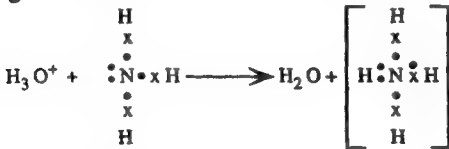
يمكن أن تكون أحماض وقواعد . وبهذا فالتحرك الرئيسى للحمض فى نظرية برونستد ولورى هو وجود البروتون فى جزئيه .

أما نظرية لويس فقد استبعدت إمكانية عدم احتواء المادة على بروتون (هيدروجين) . مثل رابع كلوريد القصدير SnCl_4 وثالث فلوريد البورون BF_3 ، وثالث كلوريد الألومنيوم AlCl_3 ، وثانى كلوريد الزنك ZnCl_2 . هذه المواد تظهر طبيعة حمضية ولها صفات الحمض على الرغم من أنها لا تملك خواص الأحماض .

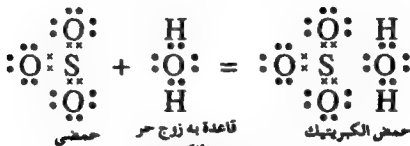
وطبقاً لنظرية لويس . فإن :

الحمض : هو المادة التى تستطيع استقبال زوج إلكترونات من جزئ آخر لتكمل بهما استقرار مدارها الأخير .

القاعدة : هى المادة التى تشارك بزوج من الإلكترونات مع ذرة أخرى ومثال ذلك :



ومثال آخر وهو تفاعل ثالث أكسيد الكبريت مع الماء . حيث نجد أن الماء هو القاعدة لأن به زوج حر من الإلكترونات ، بينما ثالث أكسيد الكبريت هو الحمض لأنه يستخدم هذا الزوج من الإلكترونات الجبر كما يلى :



الوضع المثالى للتفاعل

وطبقاً لطبيعة العامل الحافز فهناك أنواع عديدة من الحوافز الحمضية والقاعدية يمكن تحديدها كما يلي :

فالتفاعلات الحفزية الحمضية : يمكن تقسيمها إلى ثلاثة أنواع :

١ - حفز حمضى نوعى : عندما تنشط المادة الأولية أو تحفز بواسطة أيونات الهيدرونيوم أو الهيدروجين (H^+ ، H_3O^+) .

٢ - حفز حمضى عام : عندما تحفز المادة الأولية بأى ناتج مانح للبروتونات ما عدا أيونات الهيدرونيوم أو الهيدروجين .

٣ - حفز باحث عن الألكترولونات : عندما تستخدم أحماض لويس كموامل حفازة مثل BF_3 ، $SnCl_4$ إلخ ..

والتفاعلات الحفزية القاعدية : يمكن تقسيمها إلى ثلاثة أنواع :

١ - حفز قاعدى نوعى : ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أيون OH^- .

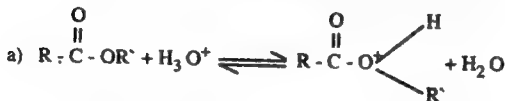
٢ - حفز قاعدى عام : ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أى مستقبل للبروتونات ما عدا أيون الهيدروكسيل OH^- .

٣ - حفز باحث عن النواة : وذلك باستخدام قواعد لويس أى المواد التى تشارك بزواج من الإلكترونات مع ذرة أخرى .

الحفز الحامضي والقاعدي النوعي (الحفز النوعي)

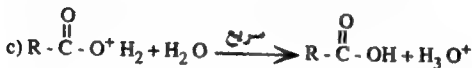
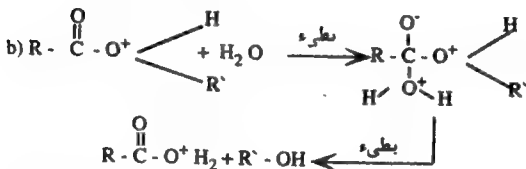
١ - الحفز الحامضي النوعي :

يعتبر التحلل المائي للإسترات مثلاً للحفز الحامضي النوعي . حيث نجد أن البروتون يشكل أيون الهيدرونيوم H_3O^+ الذي ينتقل بسرعة فائقة إلى ذرة الأكسجين الموجودة في الكحول . ثم بعد ذلك نتيجة لمهاجمة الباحث عن النواة في مجموعة الكربونيل أى في ذرة الكربون بواسطة جزئ الماء . يتكون مركب وسط من النوع الأيونى الذى بدوره يتحلل مع تكوين الكحول وأيون حمضى يحمل الشحنة الموجبة (من نوع H_3O^+) الذى يعطى بروتونه إلى جزئ الماء كما يلى :



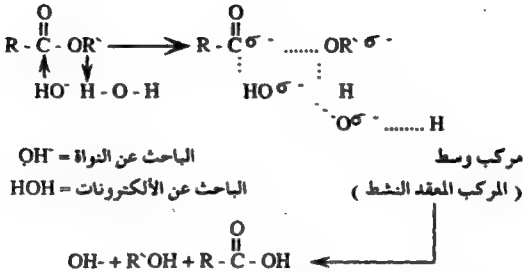
R = تابعة للحمضى

R' = تابعة للكحول



٢ - الحفز القاعدي النوعي :

ومثال ذلك التحلل المائي للإسترات فى وسط مائى وليس حامضى كما سبق شرحه فى الحفز الحامضى النوعى حيث أن الباحث عن النواة هنا سوف يهاجم أيون الهيدروكسيل فى وجود مجموعة الكربونيل ، بينما يهاجم الباحث عن الإلكترونات وهو ذرة الأكسجين فى مجموعة الكحول تهاجم جزئ الماء كما يلى :



والمركب الوسط في هذا التفاعل يمكن إعتباره هو المركب المعقد النشط وتدل علامة دلتا σ إلى الشحنة الجزئية .

الحفز العامضي والقاعدي العام :

١ - **الحفز العامضي العام :** يشبه الحفز النوعي حيث يرتبط به مع تقديم البروتون في الجزء المتفاعل من جزء المادة الأولية ومع الألكترون الذي يهاجم جزئ الماء . والاختلاف الوحيد عن ميكانيكية الحفز العامضي النوعي يكون بدلاً من أن H_3O^+ أى حمض برونستد ، يعطي بروتون . نجد في الحفز العامضي العام تكوين الكاتيون SH^+ (حيث S ترمز إلى المادة الأولية) تكون أبطأ خطوة بدلاً من تحللها . ويمكن توضيح ميكانيكية الحفز العامضي العام من تفاعل إضافة الماء أو نزع الماء للألدهيدات . وأيضاً التحلل المائي لبعض الإسترات .

٢ - **الحفز القاعدي العام :** يلاحظ أن الاختلاف بين الحفز القاعدي والحفز القاعدي النوعي يكون في الحدود التي تتم فيها الخطوات . فالحفز القاعدي النوعي يتميز بسرعة تكوين المركب الوسط وأيضاً ببطء تحلل هذا المركب الوسط ، بينما نجد الحفز القاعدي العام يتميز ببطء تكوين المركب الوسط النشط . وكمثال على الحفز القاعدي العام نرى تحلل النترو أميد في وسط مائي من أحماض كربوكسيلية كما يلي :

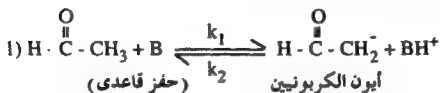


كذلك نرى تفاعل تكثيف الدول الذي يعتبر أحسن مثال للتفاعل الذي يعتمد على ظروف إجرائه سواء كان الحفز قاعدي نوعي أو حفز قاعدي عام . ففي وجود

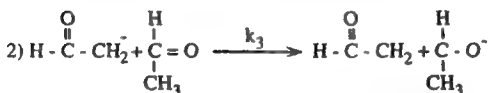
الحفز القاعدي نجد جزئيات من الأسيتالدهيد يحدث لهما تكثيف مع تكوين كحول أى :



فالمخوة الأولى فى هذا التفاعل هى انتقال بروتون من جزئ أسيتالدهيد إلى جزئ الحافز القاعدي . ثم يبدأ تكوين أيون الكربونين أى :



ثم يتفاعل بعد ذلك أيون الكربونين مع جزئ الأسيتالدهيد الثانى :



ثم يقوم هذا الأيون الناتج بسرعة فائقة بخطف البروتون من BH^+ ويتكون الناتج :



وسرعة تكوين الدول تحدّد بأبطء خطوة وهى الثانية أى أن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] [\text{OCHCH}_2^-]$$

ويمكن إيجاد تركيز أيون الكربونين $[\text{OCHCH}_2^-]$ باستخدام مبدأ حالة

الدراسة كما يلى :

$$[\text{OCHCH}_2^-] = \frac{k_1 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] [\text{B}]}{k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] + k_2 [\text{BH}^+]}$$

وبالتعويض عن قيمة أيون الكربونين فى معادلة السرعة غير أن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}]^2 [\text{B}]}{k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] + k_2 [\text{BH}^+]}$$

وهناك حالتان هما :

(أ) عندما يكون $k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] \gg k_2 [\text{BH}^+]$ فإن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] [\text{B}]$$

أى أن جميع العمليات الحفزية تكون طبقاً لميكانيكية الحفز القاعدى العام .

(ب) عندما يكون $k_2 [\text{BH}^+] \gg k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}]$ فإن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}]^2 [\text{B}]}{k_2 [\text{BH}^+]}$$

ولإيجاد تركيز $[\text{BH}^+]$ نرى أن تفاعل تأين الحافز القاعدى يكون كما يلي :



$$\therefore K = \frac{[\text{BH}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{B}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

ثابت الإتزان

$$\therefore k [\text{B}] [\text{H}_2\text{O}] = [\text{BH}^+] [\text{OH}^-]$$

وبوضع K_B بدلاً من $K [\text{H}_2\text{O}]$ نحصل على : $k_B \cdot [\text{B}] = [\text{BH}^+] [\text{OH}^-]$

$$\therefore k_B = \frac{[\text{BH}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

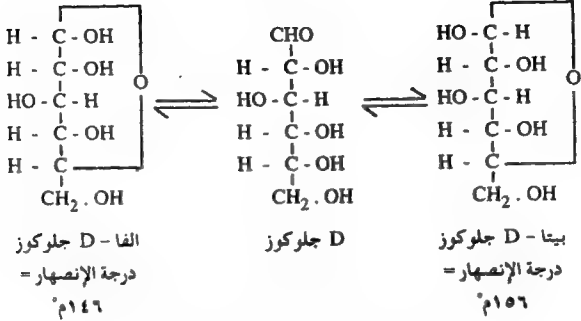
ومن هذه المعادلة الأخيرة نحصل على قيمة $[\text{BH}^+]$ ونعوض بها فى معادلة السرعة نجد أن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 K_B} [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}]^2 [\text{OH}^-]$$

وعلى ذلك فالتفاعل يسير طبقاً لميكانيكية الحفز القاعدى النوعى .

الحفز الحامضى - القاعدى العام :

المثال الأول : على ذلك هو الدوران النوعى للجلوكوز . وهذه الظاهرة يمكن توضيحها بأن الجلوكوز يوجد له صيغتان لهما التركيب الحلقى الصلب كما يلي :



وهذه الظاهرة وهي التغير في الدوران النوعي تسمى تحول الدوران . ويتم هذا التفاعل أما في وجود الماء أو في وجود بعض المذيبات العضوية . ويمكن زيادة سرعة هذا التفاعل بإضافة كلاً من الأحماض أو القواعد إلى التفاعل وهذا يعتمد على التركيز . ولقد وجد أن ثابت سرعة هذا التفاعل يحدد بالمعادلة التالية :

$$k = k_0 + k_H + [H_3 O^+] + k_{OH^-} [OH^-]$$

وتتم العملية في غياب الماء وذلك بأخذ واحد جزئ من البريديين (قاعدى) مع اثنين جزئ من الميتا - كريبزول (حامضى) . وجد أن عملية التغير في الدوران النوعي في وجود هذين المذيبين تكون سريعة وأسرع بمقدار عشرين مرة عنها في وجود الماء . حيث أن الميتا - كريبزول له خواص الحمض فقط والبريديين له خواص القاعدة فقط . وعملية التحول في الدوران النوعي الحفزية للجلوكوز تحتاج إليهما في نفس الوقت أى أنه لا بد من وجود الحمضى (يعطى البروتون) والقاعدة (تكتسب البروتون) . ومن المعروف أن الماء يمكن أن يكتسب أو يفقد البروتون كما يلي :

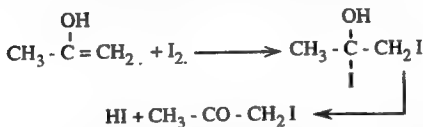


ويعتقد أن البروتون الأول يتحد مع ذرة الأكسجين الموجودة في جزئ الفا - جلوكوز وتفتح الحلقة ويتكون مركب وسط أنيونى . بحيث يتحول بعد ذلك إلى جزئ الميتا - جلوكوز .

والمثال الثاني : هو تفاعل الأسيتون مع اليود . فهذا التفاعل يتم في وجود عدد كبير من الأحماض والقواعد . وأظهرت النتائج العملية لذلك أن معدل سرعة هذا التفاعل لا يعتمد على تركيز اليود ولا يتغير عند استبدال اليود بالبروم . وهذه النتائج تتيح لنا أن نعتبر حدوث تغير في المجموعة البسيطة من مجموعة الكيتو إلى مجموعة الهيدروكسيل (تفاعل تكوين الإينول) أى :

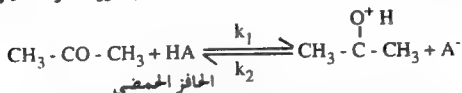


ونحول الأسيتون من الشكل العادى إلى شكل الإينول هو الذى يتيح له الفرصة للتفاعل مع اليود . حيث أن اليود يتفاعل غالباً مع شكل الإينول كما يلى :

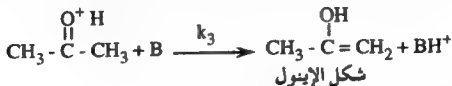


وهذا التفاعل للأسيتون يعتبر الخطوة البطيئة المحددة للعملية ككل .

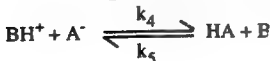
فنجد أولاً بأخذ الأسيتون البروتون من الحامض الذى يلعب دور الحافز كما يلى :



وعند ظهور الأيون يعطى البروتون الموجود عليه إلى القاعدة الحفزية B الموجودة فى المحلول ثم يحدث التحول بعد ذلك إلى شكل الإينول للأسيتون أى :



ثم بعد ذلك يظهر كلاً من الحمض والقاعدة الحفازين كما يلى :



وعلى ذلك فسرعة الإينول تكون كالتى :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = k_3 [\text{CH}_3 - \text{CO}^+ - \text{HCH}_3] [\text{B}]$$

وبالنظر إلى هذه المعادلة لابد من الحصول على تركيز المركب الوسط كما يلى :

$$\frac{d[\text{CH}_3 \text{CO}^+ \text{HCH}_3]}{dt} = k_1 [\text{HA}] [\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3] - k_2 [\text{CH}_3 - \text{CO}^+ - \text{HCH}_3] [\text{A}^-] - k_3 [\text{CH}_3 - \text{CO}^+ - \text{HCH}_3] [\text{B}]$$

ويتطبق مبدأ حالة الدراسة فسوف نحصل على :

$$[\text{CH}_3 - \text{CO}^+ - \text{HCH}_3] = \frac{k_1 [\text{HA}] [\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]}{k_2 [\text{A}^-] + k_3 [\text{B}]}$$

وبالتعويض عن هذه القيمة فى معادلة سرعة الإينول نحصل على :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3] [\text{HA}] [\text{B}]}{k_2 [\text{A}^-] + k_3 [\text{B}]}$$

وبالنظر إلى هذه المعادلة نجد أنه لابد من الحصول على تركيز $[\text{A}^-]$. وذلك بأننا نعلم أن تفاعل تكوين الإينول هو أيضاً خطرة وعلى ذلك فإن سرعة الهلجنة (التفاعل مع اليود) سوف تتساوى مع سرعة تكوين الإينول . وباستخدام ثابت الإتزان K فى التفاعل التالى :



$$K = \frac{[\text{HA}] [\text{B}]}{[\text{BH}^+] [\text{A}^-]} \quad \text{فإن :}$$

$$\therefore [\text{A}^-] = \frac{[\text{HA}] [\text{B}]}{K [\text{BH}^+]}$$

وبالتعويض بهذه القيمة فى معادلة سرعة الإينول فإن :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 K [\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3] [\text{HA}] [\text{BH}^+]}{k_2 [\text{HA}] + k_3 k [\text{BH}^+]}$$

وإذا كان $k_2 [HA] \gg k_3 K [BH^+]$ فإن المعادلة السابقة تصبح :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 K}{k_2} [\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{CH}_3] [BH^+]$$

وهذا يعنى أن التفاعل يسير حسب ميكانيكية الحفز القاعدى العام .

وإذا كان $k_3 K [BH^+] \gg k_2 [HA]$ فإن المعادلة تصبح :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{CH}_3] [HA]$$

وهذا يعنى أيضاً أن التفاعل يسير طبقاً لميكانيكية الحفز الحامضى العام .

التفاعلات الحفزية الغير المتجانسة

Heterogenous Catalytic Reactions

وضع مندليف عام ١٨٨٦ نظرية المركب الوسط لتفسير تأثير العوامل الحفازة في التفاعلات الغير متجانسة ، حيث بين أن خواص الجزيئات على السطح الفاصل من حيث الطاقة تختلف عن بعضها . فالمعاملات التي ترتد منها الجزيئات على السطح تصاحب بانطلاق حرارة تستخدم هذه الحرارة في تنشيط الجزيئات الأخرى ثم تطورت بعد ذلك فكرة المركب الوسط بواسطة العالم ساباتيير وكذلك بالأخص زيلنسكى . وطبقاً لهذه النظرية ، فالمعامل الحافز يكون مركب وسط مع أحد المواد المتفاعلة وهذا المركب الوسط يكون نشيطاً والمركبات الوسيطة عبارة عن مركبات امتصاص مثل :

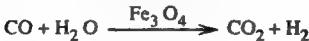


ألفة عامل الحفز الغير متجانس :

لو نظرنا إلى أساسيات الحفز الغير متجانس نجد أن عامل الحفز له ألفة طبيعية أو كيميائية مع واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة فمثلاً نجد أن كلاً من Cu, Ni, Pd, Pt تعتبر عوامل حفازة في عمليات الهدرجة (إدخال الهيدروجين) وكذلك إزالة الهيدروجين . بينما نجد أكسيد الألومنيوم Al_2O_3 يستخدم في عمليات إدخال الماء وإزالة الماء بالإضافة كبريتات الألومنيوم $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. بينما نجد أن حمض الكبريتيك يعتبر عامل حافز في عمليات إزالة الماء من الكحول ونفس هذه الظاهرة نجدها في عوامل الحفز المؤكسدة مثل البلاتين Pt والبلاديوم Pd نظراً لأنها تكون سطح مختص بالمركبات مع الأكسجين ولذا تستخدم في تفاعلات الأكسدة الحفزية .

إسترجاع عامل الحفز :

ومثال على ذلك إنتاج غاز الماء بواسطة أكسيد الحديد المغناطيسي كما يلي :



وفي هذا التفاعل يحدث أن يختزل أكسيد الحديد المغناطيسي بواسطة أول أكسيد الكربون كما يلي :

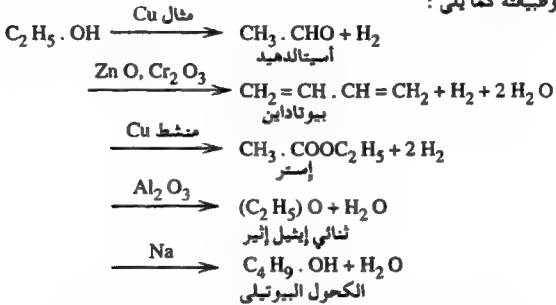


ثم بعد ذلك يتفاعل الحديد مع الماء لينتج الهيدروجين ويسترجع عامل الحفز :



الطبيعة الخاصة لعامل الحفز في تأثيره :

العوامل الحفازة المختلفة يمكن أن توجه التفاعل الواحد إلى طرق مختلفة للحصول على نواتج مختلفة حسب نوعية وطبيعة عامل الحفز ومثال ذلك أنه يمكن الحصول على خمس مواد مختلفة من الكحول الإيثيلي يعتمد كل ناتج على إختيار عامل الحفز وطبيعته كما يلي :



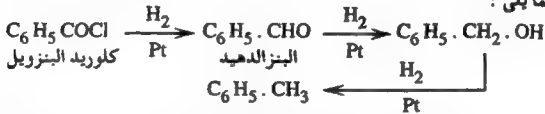
والتأثير الخاص لعامل الحفز يعطى إمكانية حصر التفاعل في اتجاه محدد وهذه من أهم الخواص التي تميز الحفز الغير متجانس في تطبيقاته العملية في الصناعة . وطبقاً لنظرية المركب الوسط . فالتأثير الاختياري الحفزي يكون مرتبط بتكوين المركبات الوسيطة من مختلف التفاعلات الكيميائية والعوامل الحفازة .

ظاهرة تسمم العامل الحافز :

هناك بعض المواد التي تقلل أو توقف تماماً فاعلية عامل الحفز وهذه المواد تسمى السمات ، ومن هذه المواد مركبات الكبريت مثل كبريتيد الهيدروجين H_2S والنيوفين CS_2 والمركبتان $(-\text{SH})$. وحمض الهيدروسيانيك HCN ، وأول أكسيد الكربون CO ، والهالوجينات الحرة مثل I_2 ، Cl_2 ، Br_2 ، والزنبق Hg وأملاحه مثل كلوريد الزنبيق Hg Cl_2 ، وسيانيد الزنبيق $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ، ومركبات الفوسفور والقصدير والرماس . ويتسم العامل الحافز نتيجة لإمتصاصه المادة السامة على سطحه (أو السممة) . وإما أن يكون هذا الإمتصاص للمادة السممة تفاعل عكسي أو غير عكسي . ولفهم ذلك نرى المثال التالي :

البلاتين يتسمم بوجود أول أكسيد الكربون CO وثانى كبريتيد الكربون CS₂ وعند وضعه بعد ذلك فى مخلوط نقى من الغازات المتفاعلة . نجد أن نشاطه يعود مرة أخرى بسهولة . ولكن عندما يتسمم البلاتين بواسطة كبريتيد الهيدروجين H₂ S أو الفوسفين PH₃ فهذا التفاعل غير عكسى وبالتالي لا يعود البلاتين لنشاطه الحفزى مرة أخرى .

وأحياناً يمكن استخدام العامل الحافز المسمم فى توجيه التفاعل فى اتجاه محدد ، وتسمى هذه الحالة بالتسمم المفضل . ومثال ذلك هدرجة كلوريد البنزويل فى محلول البنزين فوق البلاتين كعامل حفز حيث يتم الحصول على الطولوين بعد عدة خطوات كما يلى :



وجد فى هذا التفاعل أنه عند تسمم البلاتين Pt بكمية صغيرة من مركبات الكبريت ، وذلك بخلطه مع المواد المتفاعلة أو باستخدام مذيب البنزين الغير نقى . وبهذه الطريقة يمكن إيقاف التفاعل عند الخطوة التى ينتج فيها البنزالدهيد بكمية كبيرة .

كذلك وجد أنه عند تحضير الأمونيا فى وجود الحديد كعامل حفز ، فإن التفاعل ينسم بسرعة فائقة عند وجود كميات ضئيلة من كبريتيد الهيدروجين H₂ S أو بخار الماء . وهذا التسمم غير عكسى . وفى هذا التفاعل نجد أن الحديد تسمم بفعل كبريتيد الهيدروجين وتكون كبريتيد الحديد . ويمكن استرجاع الحديد مرة أخرى وذلك بحرق كبريتيد الحديد ثم إمرار الهيدروجين عليه وهو ساخن وذلك لاختزاله إلى الحديد . وكما سبق وذكرنا فإن هذا التفاعل يمكن أن يحدث له تسمم بوجود بخار الماء وفى هذه الحالة يكون التفاعل عكسى بمعنى أنه يمكن تخفيف الغازات التى تلامس العامل الحافز وبذلك يمكن تلاقى حدوث التسمم . كما يتبين أيضاً أن هناك مواد أخرى يمكنها أن تحدث التسمم فى تحضير الأمونيا وهى أكاسيد النتروجين وثانى أكسيد الكبريت .

كما أمكن دراسة تأثير المواد السامة في تفاعل الهدرجة للمركبات العضوية الغير مشبعة وكذلك في تفاعل غخل فوق أكسيد الهيدروجين وأيضاً في تفاعل أكسدة ثاني أكسيد الكبريت وفي التفاعلات الثلاثة السابقة يمكن استخدام البلاتين كمادة حفازة . وفي هذه الدراسة أخذت كميات مختلفة من المادة السامة وهي الزرنيخ لبيان العلاقة بين فاعلية العامل الحافز وكمية المادة السامة وتبين أن تأثير المادة السامة المضافة أولاً أى أول كمية تضاف إلى العامل الحافز يكون كبيراً جداً . بينما يقل تأثيرها بعد ذلك . ويمكن تقسيم المواد التي تسمم البلاتين إلى ثلاثة أنواع وهى :

(أ) مركبات بعض الفلزات أو أيوناتها .

(ب) الجزيئات التي تحتوى على رابطة ثنائية أو ثلاثية .

(جـ) الجزيئات التي تحتوى على النتروجين أو الفوسفور أو الزرنيخ As أو الإنثيمون Sb ، الأكسجين ، الكبريت ، السيلينيوم Se والتليروم Te .

وتبين أن المواد التي تحتوى على خمس الكترونات فى الغلاف d ، أيوناتها تكون لها خاصية التسمم ، بينما المواد التي ليس بها الغلاف d فى التركيب الإلكتروني أو التي تحتوى على أربع إلكترونات فقط فى الغلاف d مثل الكروم Cr^{++} فهي كلها غير سمية . كما تبين أيضاً أن هناك علاقة بين تركيب المركب الذى يحتوى على العنصر السام وعامل الحفز وتمت دراسة ذلك باستخدام سلسلة من مركبات الكبريت مثل ثانى كبريتيد الكربون CS_2 وكبريتيد الهيدروجين H_2S وكبريتيد الألكيل والثايول وكذلك ثانى اثيل ثنائى الكبريتيد ، وتبين أن :

■ عند أخذ البلاتين كعامل حافز لوحظ أن التأثير السمي يزداد بزيادة الوزن الجزيئى للمركب الذى يحتوى على العنصر السام ، وأن التأثير السمي يقل بزيادة طول السلسلة فى مجموعة الكبريتيدات ، وأن وجود ذرة الكبريت الثانية فى المركب يسبب تقليل سمية المركب .

■ ولقد وجد أنه إجراء بعض التفاعلات التي تحتوى على الهيدروكربونات أو بعض المواد العضوية . وتظل بعض بقايا هذه المواد على سطح العامل الحافز ، ويحدث ذلك كثيراً عند استعمال السليكا - الألومنيا والسليكا - مغسيوم كموامل حفازة فى تفاعل تكسير البترول .

كما تبين أيضاً أن البقايا الكربونية من هذه التفاعلات العضوية تظل على سطح العامل الحافز كما في سطح أكسيد الكروم Cr_2O_3 الذي يستخدم كحافز في تفاعلات إزالة الهيدروجين من الهيدروكربونات .

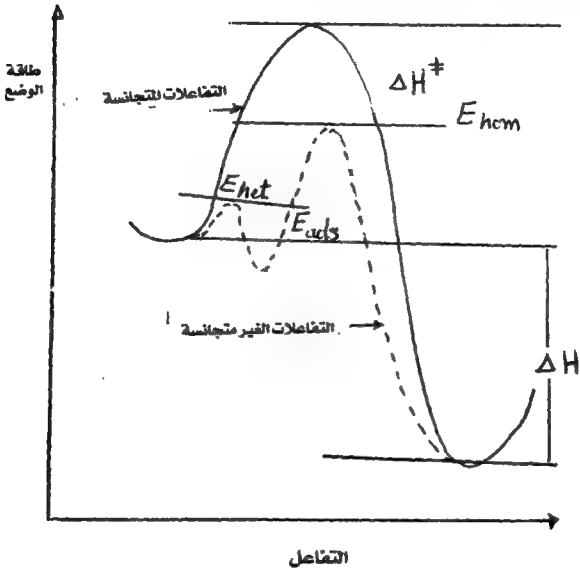
وهناك مواد أخرى غير البقايا الكربونية . فمثلاً ذرات الفبار تعمل على تغطية سطح أكسيد الحديد وذلك عند استعماله كعامل حفاز . ويمكن إزالة ما يتبقى على السطح في أى الأحوال وذلك بمعالجته بمواد كيميائية مناسبة تتفاعل مع البقايا الكربونية .

عمليات التنشيط في التفاعلات الغير متجانسة :

علمنا مما سبق أن مختلف عوامل الحفز لها خواص مميزة تختلف عن بعضها وأن طاقة التنشيط لبعض التفاعلات تختلف باختلاف عامل الحفز ، وبصفة عامة نجد أن طاقة التنشيط تقل بشدة في التفاعلات الغير متجانسة بالمقارنة مع التفاعلات المتجانسة كما يتضح من الجدول الآتى :

الفرق	طاقة التنشيط الغير متجانسة	طاقة التنشيط المتجانسة	عامل الحفز	التفاعل
١٢٥	٥٩	١٨٤	Pt	$2 HI \rightarrow H_2 + I_2$
٧٩	١٠٥	١٨٤	Au	- - -
١٢٤	١٢١	٢٤٥	Au	$2 N_2O \rightarrow 2 N_2 + O_2$
١١١	١٣٤	~ ~	Pt	- - -
١٦٣	١٦٣	٣٢٦	W	$2 NH_3 \rightarrow N_2 + 3 H_2$
١٠٥	١٢١	-	Mo	- - -
١٠١	١٢٥	-	Fe	
١٢٩	١٩٧	-	OS	
١٠٥	٢٣٠	٣٣٥	Pt	$CH_4 \rightarrow C + 2 H_2$
١٨٨	٦٣	٢٥١	Pt	$2 SO_2 + O_2 \rightarrow 2 SO_3$
١٥٩	٩٢	~ ~	Pt	- - -

ويتضح ذلك أيضاً عند رسم العلاقة بين الطاقة والتفاعلات الحفزية المتجانسة والغير متجانسة كما في الشكل التالي :



ونرى أن منحني الطاقة الكامنة في التفاعلات المتجانسة يزداد بقيمة طاقة التنشيط E_{hom} ثم ينخفض مرة واحدة حتى يصل إلى مستوى طاقة المواد الناتجة . وفي التفاعلات الحفزية الغير متجانسة يحدث إمتزاز للمواد المتفاعلة الذي يمثل بطاقة التنشيط E_{ads} . ولكن يكون مستوى الطاقة أقل بصفة عامة عن التفاعلات الحفزية المتجانسة بقيمة حرارة الإمتزاز للمركبات النشط .

نظريات الحفز

من الصعب أن نجد نظرية واحدة تفسر ميكانيكية الحفز تفسيراً عاماً وشاملاً وذلك لإختلاف عمليات الحفز في طبيعتها اختلافاً كبيراً . ومن هذه النظريات :

- ١ - نظرية المراكز النشطة .
- ٢ - نظرية تكوين مركب وسط .
- ٣ - النظرية الحديثة للحفز بالتلامس .
- ٤ - نظرية التعددية في الحفز غير المتجانس .
- ٥ - النظرية الإلكترونية في الحفز غير المتجانس .

أولاً - نظرية المراكز النشطة :

ويتركز شرح هذه النظرية في نقطتين :

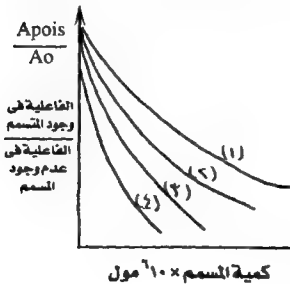
- (أ) تسمم عامل الحفز .
- (ب) نظرية تيلور .

(أ) تسمم عامل الحفز :

عند إضافة كميات ضئيلة جداً من المسمم إلى عامل الحفز فإما تؤدي إلى تسمم دائم أو مؤقت .

والشكل التالي يبين أن الإنخفاض في النشاط الحفزي للبلاتين وهو عامل الحفز في تفاعل الهدرجة يعتمد على كمية المسمم المضافة .

وهذه التجربة تتم عند ثبوت درجة الحرارة حيث نحصل على المنحنيات الآتية :



١ - منحني هدرجة السيكلوهكسان بواسطة البلاتين باستخدام البريديين كمسمم .

٢ - منحني هدرجة حمض الكروتونك بواسطة البلاتين باستخدام أيون السيانو كمسمم .

٣ - منحني هدرجة حمض الكروتونك بواسطة البلاتين باستخدام هيدروجين الأريزينايد كمسمم .

٤ - منحني هدرجة حمض الكرتونك بواسطة البلاتين باستخدام الثيوفين كمسمم .

ويتضح من الشكل السابق أن إضافة الكميات الأولى من المسمم تؤدي إلى خفض النشاط الحفزي (الفاعلية الحفزية) بنسبة ٧٠ إلى ٨٠ % . وكقاعدة فإن النشاط التسممي للعامل المسمم الذي يؤدي إلى حفظ الفاعلية الحفزية . يقل بشدة بعد الإضافة الأولى لأقل كمية منه ويخضع المنحنى السابق إلى المعادلة التالية :

$$\frac{A_{pois}}{A_o} = 1 - \alpha C$$

حيث أن

A_{pois} = النشاط الحفزي (الفاعلية) بعد إضافة المسمم .

A_o = النشاط الحفزي (الفاعلية) قبل إضافة المسمم .

α = معامل التسمم .

C = تركيز المسمم (كميته) .

المقارنة بين تأثير المسمم على إمتزاز المواد المتفاعلة والحفز :

لشرح ذلك نأخذ تفاعل هدرجة الإيثيلين بواسطة النحاس كمعامل حافز وكذا أول أكسيد الكربون والسنايد من المواد المسممة والتي تسبب خفض للنشاط الحفزي .

ولقد تمت دراسة التأثير السمي لأول أكسيد الكربون CO كمسمم في تفاعل هدرجة الإيثيلين على النحاس . فوجد أن النشاط الحفزي للنحاس يقل اعتماداً على تركيز أول أكسيد النحاس كما يلي :

حجم CO / ١٠٠ جم من النحاس بالمسمم	% $\frac{A_{pois}}{A_o} \times 100$
٠,٥	١١
٠,٨	٩,٣
٠,٣٣	٨,٣
٠,٦٩	٧,٧
١,٩٦	٥
٩,١٤	١,٣

من ذلك نرى أن ٠.٥ سم CO_2 قد سممت ٩٠٪ من سطح النحاس الحفزي فى الوقت الذى يحدث للسطح إمتزاز إلى حد التشبع بحوالى ١٠ سم^٣ من CO ويعتبر ذلك جزء صغير جداً من السطح النشط حفزياً ويمكن حساب نشاطه الحفزي كما يلى :

$$٩٠\% \text{ من السطح النشط حفزياً } = \frac{١٠٠ \times ٣ \text{ سم}^٣, ٠.٥}{١٠٠ \text{ سم}^٣}$$

= ٥,٥٪ من مراكز الإمتزاز النشطة .

وهذه النتيجة توضح مدى صغر الجزء من السطح النشط الذى حدث له تسمم أما باقى سطح العامل الحافز فلقد حدث له إمتزاز بواسطة المواد المتفاعلة .

وهناك أمثلة أخرى مشابهة لهذه الحالة . ومنها تسمم النيكل كعامل حفز فى تفاعل هدرجة الإثيلين وذلك باستخدام المسمم كبريتيد الهيدروجين فلقد تبين أن المراكز النشطة حفزياً تحدث لجزء منها بسيط جداً حوالى ١,٥٪ إمتزاز بالمسمم (كبريتيد الهيدروجين) .

وأيضاً فى حالة استخدام الحديد كعامل حافز فى تحضير الأمونيا . فبعض المراكز النشطة حفزياً يحدث لها تسمم بنسبة ١,٥٪ .

لما سبق يمكن القول بأن دراسة تأثير التسمم يؤدي إلى استنتاج أن سطح عامل الحفز غير متجانس . بل يتكون بين مراكز إمتزاز معقدة أو متراكبة لها نشاطية مختلفة ، وأن بعضها فقط هو الذى يكون مراكز نشطة حفزياً متتابعة .

وتعزى درجة الإنخفاض فى فاعلية عامل الحفز إلى إدمصاص الجزيئات للمسمم على سطحها وهذه تعتمد على التركيب الكيميائى للمسمم . فعند دراسة إختزال بار - نتروفينيول وكحول الأميل بواسطة النيكل كعامل حافز ويكون على هيئة شبكة من النيكل ولذا يسمى هيكل النيكل ويحضر هيكل النيكل بواسطة غسل الأملاح المعدنية من سبيكة النيكل مع معدن يذوب فى القواعد مثل الألومنيوم . ثم الغليان فى محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم . عند ذلك نحصل على عامل الحفز نشطاً .

(ب) نظرية تيلورز للمراكز النشطة :

من المعروف أن الذرات على سطح أى معدن أو أى جسم حقيقى لا تكون متكافئة أو متساوية من ناحية الطاقة وكذلك تختلف درجات تشبعها ، وبعض هذه المعادن

الطبيعية أو العناصر الطبيعية نجد في التركيب البللورى لها أن تكافؤاتها تامة التشيع ولكن البعض منها يكون متصل بالشبكة البللورية بتكافؤ واحد فقط ، وبقيّة التكافؤات غير مشبعة . وبصورة أدق فإن الذرات الأخيرة لا تكون مثل العناصر فى الشبكة البللورية ، ولكن مثل الذرات التى لها نفس طبيعة الإمتزاز الكيميائى على سطح البللورة وبين هذين النوعين من الذرات ، يوجد ذرات تكون مشبعة وتحدد بواسطة المكان الذى تحتله فى الشبكة البللورية على السطح المستوى . وفى الأحرف أى عند الأطراف تنتج بواسطة أركان البللورة . والتشوهات المختلفة على سطحها .

ولقد أوضح تيلورز أن إختلاف درجات التشيع يقابلها إختلاف مستويات الفاعلية فى البللورة . فالفاعلية الحفزية الكبيرة توجد بالذرات التى تملك أقل تكافؤات مشبعة ، إما الفاعلية الحفزية الصغيرة تختص بها الذرات التى تملك أكبر تكافؤات مشبعة .

وتيلورز هو أول من أوضح أن العمليات الحفزية لا ترتبط فقط بالكتلة الكاملة لسطح مادة الحفز ، وإنما تعزى فقط إلى الجزئيات المتبقية والتى لها وضع خاص من ناحية الطاقة ، أى تكون طاقتها أعلى بما أنه كانت طاقة الجزئ عالية كلما كانت الفاعلية الحفزية أعلى .

كما بين تيلورز أن قيم حرارة الإمتزاز على الأحرف والزوال فى البللورات وأيضاً على حدود الحبيبات البللورية تكون أكبر بكثير من باقى السطح .

ثانياً - نظرية تكوين مركب وسطى :

الأساس العلمى :

- (أ) بعض التفاعلات الكيميائية تحتاج إلى طاقة عالية لكى تتم .
- (ب) لتقليل الطاقة اللازمة تضاف إلى التفاعلات عامل الحفز .
- (جـ) يتحد عامل الحفز مع أحد المتفاعلات ويتكون مركب وسطى غير ثابت .
- (د) هذا المركب الوسطى يدخل فى تفاعل آخر وينتج المركب المطلوب .
- (هـ) يتحرر الحافز مرة أخرى - ويستمر فى تفاعله عدة مرات كما سبق .

ويمكن تفسير ذلك كما يأتى :

نفرض أن المادة (A) تتفاعل مع المادة (B) لتكوين المركب (AB) وهذا التفاعل يحتاج إلى طاقة عالية . لذلك يضاف إلى المتفاعلات الحافز (S) فيحدث التفاعل على مرحلتين :

(أ) يتحد الحافز (S) مع المادة (A) مشكلاً مكوناً مركب وسطي (AS) وهذا التفاعل لا يحتاج إلى طاقة كبيرة أى :



(ب) ثم يتفاعل (AS) مع المادة (B) ويتكون المركب النهائي (AB) ويتحرر عامل الحفز ثم الحاجة إلى طاقة كبيرة .



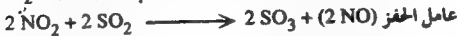
والأمثلة على ذلك كما يلي :

أولاً - عملية تحضير حمض الكبريتيك فى الصناعة :

يتم تحضير حمض الكبريتيك صناعياً بطريقة الغرف الرصاصية ، وذلك عن طريق اتحاد ثانى أكسيد الكبريت مع الأكسجين لتكوين ثالث أكسيد الكبريت فى وجود أكسيد النيتريك كعامل حفاز . ويحدث ذلك كما يلي :

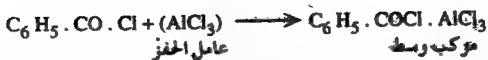
(أ) يتحد أكسيد النيتريك مع الأكسجين مكوناً ثانى أكسيد النيتروجين (مركب وسط) .

(ب) ثم يتفاعل ثانى أكسيد النيتروجين مع ثانى أكسيد الكبريت مكوناً ثالث أكسيد الكبريت ويتحرر عامل الحفز وهو أكسيد النيتريك كما يلي :



ثانياً : تحضير البنزوفينون $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ من كلوريد البنزويل بإدخال مجموعة أسيل ($-CO-R$) فى حلقة البنزين (تفاعل فريدل - كرافت) يستخدم كلوريد الألومنيوم اللامائى كحافز ويتم هذا التفاعل كما يلي :

يتفاعل كلوريد البنزويل مع كلوريد الألومنيوم اللامائى مكوناً مركب وسط وسرعان ما يتفاعل المركب الوسط مع البنزين مكوناً البنزوفينون وحمض الهيدروكلوريك ويتحرر عامل الحفز كما يلي :



وتجدر الإشارة هنا إلى أن هذه النظرية نجحت نجاحاً نسبياً في تفسير الحفز المتجانس ، ولكن يصعب تطبيقها في الحفز الغير متجانس .

كما أنه في التفاعل السابق نجد أن مجموعة الأستيل تنشأ من حمض عضوي $\text{R} \cdot \text{COOH}$ بعد نزع مجموعة الهيدروكسيل وبذلك تبقى مجموعة الأستيل $(\text{R} - \text{CO} -)$ أي مجموعة كربونيل مرتبطة بمجموعة الكيل أو أريل .

ثالثاً - النظرية الحديثة للحفز بالتلامس :

وتطبق هذه النظرية غالباً في حالة الحفز غير المتجانس ، حينما يكون الحافز مادة صلبة والتفاعلات غازات .

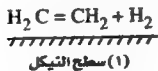
الأساس العلمي :

١ - يمتاز الحافز جزيئات التفاعلات على سطحه ويتم ذلك عن طريق تكوين روابط كيميائية ضعيفة مع التكافؤات الحرة الموجودة على سطح الحافز .

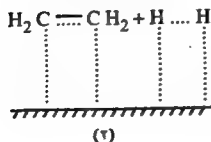
٢ - نتيجة لزيادة تركيز المواد المتفاعلة بجوار بعضها تتلامس التفاعلات ويتم الاتحاد بينها على سطح عامل الحفز ، وبذلك تزداد سرعة التفاعل (تبعاً لقانون فعل الكتلة) .

ومثال ذلك : الهدرجة الحفزية للإيثيلين :

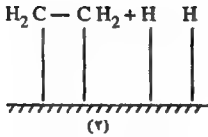
ويتم هذا التفاعل مع الإيثيلين مع الهيدروجين لتكوين الإيثان على سطح البلاتين أو النيكل كموامل حفازة كما يلي :



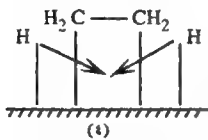
١ - تنتشر جزيئات الإيثيلين وجزيئات الهيدروجين على سطح النيكل أو البلاتين .



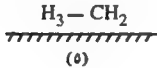
٢ - يبدأ تكوين روابط إمتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وفرتي الكربون في جزيئ الإيثيلين - وفي نفس الوقت تبدأ الرابطة باى في جزيئ الإيثيلين تنكسر .



وكذلك تتكون روابط إمتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتي الهيدروجين وفي نفس الوقت تنكسر الرابطة التساهمية في جزئ الهيدروجين .



٣ - تقوى روابط الإمتزاز وتتلاشى الرابطة باى في جزئ الإيثيلين وتتلاشى الرابطة التساهمية في جزئ الهيدروجين ويتحول إلى هيدروجين ذرى نشط .



٤ - يهاجم الهيدروجين الذرى النشط الإيثيلين ويتكون الإيثان .

٥ - تتلاشى روابط الإمتزاز الضعيفة ويتحرر الإيثان .

تفسير بعض الظواهر بنظرية الحفز بالتلامس :

١ - تزداد كفاءة العامل الحافز بتجزئته تجزئاً دقيقاً وكذلك الحوافز الغروية نتيجة لزيادة مساحة السطح المار .

٢ - في حالة تسمم العامل الحافز ترتبط الإلكترونات الحرة لجزيئات السموم مع الإلكترونات الحرة لجزيئات السطح الحافز فتقلل أو توقف من نشاطه .

تحضير العامل الحافز

تترتب فوائد تطبيقية كثيرة على الدراسات التي تتناول طرق تحضير العامل الحافز (أو الحفاز Catalyst) ، إضافة إلى أن مثل هذه الدراسات تساعد على فهم أعمق لفعل العامل الحافز . وتختلف طبيعة العامل الحافز المستعمل في الصناعة عن العامل الحافز المستخدم للأغراض المختبرية ، فالعامل الحافز المستخدم في المختبرات يمتاز عادة بمساحة سطحية صغيرة وبفعالية حافزة قليلة قياساً بنظيره المستعمل في الصناعة . ويتأثر العامل الحافز المختبري بسرعة بالشوائب التي تعمل على تقليل وتقليل فعله الحفزي في حين يكون تأثير الشوائب على العامل الحافز الصناعي أقل حدة . كما تختلف طريقة تحضير العامل الحافز بحسب مجالات استخدامه . إذ أن هناك طرق خاصة لتحضير العامل الحافز الصناعي تختلف في أكثر الأحوال عن طرق تحضير العامل الحافز المختبري .

هناك نوعان من العوامل الحفازة :

النوع الأول : الذي يدعى بالعامل الحافز الفلزي (Metal Catalyst) ، الذي يكون بأشكال مختلفة كأنه سيكون شريطاً أو سلكاً من فلز ، أو على هيئة غشاء فلزي رقيق يجري ترسيبه على سطح زجاج أو معدن . وقد يكون العامل الحافز الفلزي بحالة عالقة أو غروية . وقد يستعمل فلزان أو أكثر بهيئة سبكة كعامل حافز من النوع الأول .

والنوع الثاني : ويدعى بالعامل الحافز المركب (Compound Catalyst) الذي يشتمل إما على مركب واحد أو مركبين أو على عدد من المركبات إلا أن الشائع أن يشتمل العامل الحافز المركب على مركبين . وقد يكون مقدار أحد المركبين في العامل الحافز المركب ضئيلاً جداً ومع ذلك فإن هذه النسبة الضئيلة من أحد المركبين تفيد في زيادة وتحسين الفعل الحافز للعامل الحافز المركب ، ويدعى المركب هذا عندئذ بالمرقي (Promoter) . وقد تكون نسبة أحد المركبين في العامل الحافز المركب كبيرة ويقتصر دوره على تخفيف حدة بعض الخواص غير المرغوبة للعامل الحافز وكذلك العمل على تحسين الخواص الفيزيائية للعامل الحافز . يدعى المركب هذا في العامل الحافز المركب بالسنَد (Support) أو الحامل (Carrier) .

كما تعتمد فعالية العامل الحافز على جملة عوامل أهمها :

- ١ - التركيب الكيميائي للعامل الحافز .
 - ٢ - مساحته السطحية .
 - ٣ - نوعية وكمية الشقوق والمسامات الموجودة فيه .
 - ٤ - تركيزه وطريقة توزيعه عند الاستعمال .
- ويشتمل تحضير العامل الحافز على عدة عمليات منها :
- (أ) اختيار المادة الأولية المستعملة في تحضير العامل الحافز .
 - (ب) تنقية المادة الأولية وإزالة الشوائب منها .
 - (ج) تحويل المادة الأولية النقية الخالية من الشوائب من خلال تفاعلات كيميائية إلى المركب المطلوب .
 - (د) تهيئة التركيب بشكل قطع أو حبيبات أو مسحوق أو ترسيبه على سند (Support) .
 - (هـ) معاملة المركب المحضر وفق الفقرة (د) مع غاز أو بخار لمادة معينة في ظروف مناسبة بحيث يتسنى الحصول على العامل الحافز المطلوب . وتدعى هذه المعاملة بالتنشيط (Activation) .

ويمكن تغيير بعض خواص العامل الحافز المحضر من خلال عمليات التسخين والأكسدة التي يعقبها الاختزال . ويعتمد توجه (Orientation) المستويات البللورية في العامل الحافز الفلزي الذي يكون بهيئة غشاء رقيق على ظروف تحضيره ، وعندما يحضر رقيق (غشاء) النيكل في جو من النتروجين فإن سطح الرق الفلزي يشتمل على مستويات بللورية معينة دون غيرها ، وتكون فعالية هذا العامل الحافز أكبر بخمس مرات من لفالية رق (Film) النيكل المحضر بطريقة اعتيادية . وقد وجد أن قابلية رق النحاس على الإمتزاز تعتمد على طريقة تحضيره وعلى مدى تعريضه للحرارة . وإن بالمستطاع تحضير عامل حافز من النحاس بفعالية عالية وذلك بطريقة الأكسدة والاختزال المتعاقبتين للفلز ، كما أن العامل الحافز المحضر حديثاً أكثر فعالية من العامل الحافز الذي مرّت على تحضيره مدة من الزمن .

وقد يستعمل راسب كمادة أولية عند تحضير عامل حافز وذلك تفادياً للتعرض إلى درجة حرارة عالية بالطريقة الاعتيادية . ويعتمد حجم دقائق الراسب عندئذ على

تركيز المحلول الذي يحدث فيه الترسيب ، وعلى سرعة خلط المحاليل في عملية الترسيب بالإضافة إلى تأثير درجة الحرارة على سرعة الترسيب . يجرى تحضير عامل حافظ من فلز النحاس باخترزال الواسب الذي يتكون عند إضافة محلول الأمونيا إلى محلول نترات النحاس . أن ظروف التحضير المشتملة على تخفيف الراسب المتكون ومن ثم سحقه إلى دقائق صغيرة تؤثر تأثيراً كبيراً على التركيب الكيميائي للمادة الناتجة ، فقد وجد أن كبريتيدات النيكل والكوبلات المحضرة كعوامل حفازة تحتوي في الغالب على كمية من الكبريت أكثر مما يعبر عنه التركيبان CoS و NiS ، وتحتاج الرواسب إلى عملية غسل دقيقة من أجل إزالة بعض الأملاح الموجودة معها .

وتستعمل أملاح فلزية كالفورومات والاوكرالات والإسيتات لغرض الحصول على الأكاسيد الفلزية منها أو على الفلزات نفسها . وتشتمل العملية على تسخين هذه المواد إلى درجات حرارة معتدلة مناسبة حيث تتفكك عندها هذه المواد وتتطاير منها الأجزاء العضوية مخلفة الأكاسيد أو الفلزات .

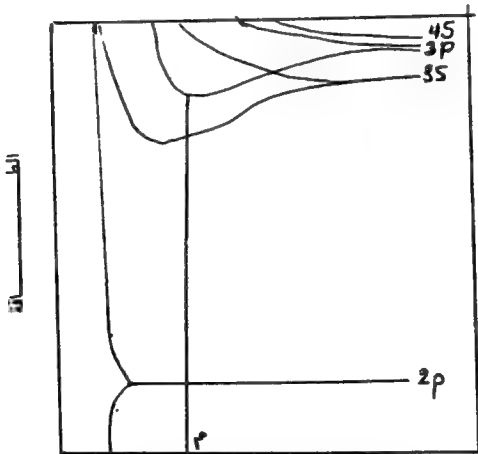
وتحتاج العوامل الحفازة المرقاة (Promoted) إلى عناية أكبر عند التحضير ، ولايد للمادة المرقاة أن تتوزع بصورة منتظمة في العامل الحافز . أما العوامل الحفازة المشتملة على حوامل (Cattiers) فإنها أيضاً تحتاج إلى عناية في عملية التحضير ، ولايد أن ينصف الحامل بمسامية كافية كي لا يعيق مرور الغازات أو الأبخرة والمواد المتفاعلة عموماً خلاله .

دراسة سطح وطبيعة العامل الحافز :

جرت محاولات عديدة لتفسير سلوك العامل الحافز في ضوء خواصه الطبيعية والكيميائية . وما زاد من أهمية هذه المحاولات والدراسات التطور الذي حصل في السنين الأخيرة في مضممار فهم وتصور تركيب المواد الصلبة . ولغرض الإلمام الدقيق بالعامل الحافز فإنه لايد من فهم تركيبه الكيميائي وهيكله البللوري وترتيب الذرات الواقعة على سطحه ، وكذلك التعرف على المساحة الفعلية لسطحه . كذلك لايد من الإلمام بعمق البناء الإلكتروني للمواد الصلبة المختلفة التي تستخدم كعوامل حفازة .

من المعروف أن المسافة التي تفصل بين الذرات المتجاورة في فلز صلب تكون صغيرة جداً ولا تزيد كثيراً على قطر الذرة الواحدة . ويسبب مثل هذا التقارب الشديد بين ذرات الفلز الواحد في الحالة الصلبة إلى حدوث توسع في طاقات المستويات الذرية . والمعروف أن للمستوى قيمة محددة من الطاقة في حالة الذرة المنفردة بينما يكون لطاقة المستوى مدى من القيم في حالة ارتباط مجموعة من تلك الذرات معا ضمن الهيكل البللوري الصلب . ويتضح ذلك عند تصور مستوى 3S في ذرة

الصوديوم حيث تتحدد طاقة المستوى في الظروف الاعتيادية بقيمة محددة ، وعندما تتجمع ذرات الصوديوم معا ضمن الهيكل البللورى الصلب لفلز الصوديوم فإن طاقة مستويات 3S للذرات الصوديوم المرتبطة معا تمتلك مدى من القيم ، ولذا يطلق عليها حزمة 3S للصوديوم ، يتضح من هذا أن تجمع الذرات معا ضمن هيكل بللورى صلب ينتج عنه تكوين حزمة طاقة (Energy Band) . ويبين الشكل (١) حزم الطاقة المختلفة لفلز الصوديوم الصلب . ويلاحظ في الشكل أنه عندما تصبح المسافة بين ذرات الصوديوم المتجاورة بقدر قطر ذرة الصوديوم تقريبا تتحول مستويات 3S الذرية إلى حزمة طاقة 3S ، ويحدث نفس الشيء لمستويات 3p التي تتحول في مثل هذه المسافات البينية إلى حزمة 3p . وتتداخل حزمة 3s مع حزمة 3p لتكوين حزمة هجينة (Hybrid Band) تمتد في هيكل الصوديوم الصلب ، ويصبح بإمكان الإلكترونات الموجودة في حزمة 3S الحركة في مدى الحزمة المهجنة وذلك عند تسليط مجال كهربائي عليها .



المعد بين الذرات في الهيكل البللورى

الشكل (١) تكوين حزم الطاقة في فلز الصوديوم الصلب و (م) يشير إلى المسافة عند التوازن بين ذرتين متجاورتين ، أى إلى القطر الذرى .

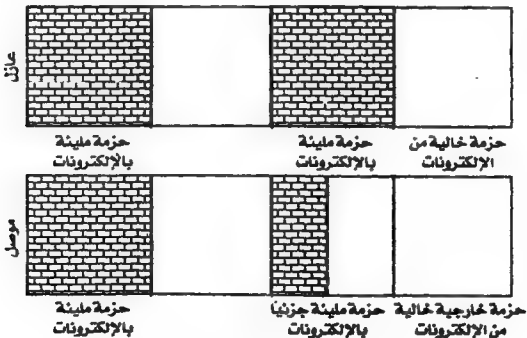
أما مستويات الذرة الداخلية مثل مستويات $2S$ و $2p$ فإنها لا تتحول إلى حزم إلا إذا أصبحت المسافة بين الذرات المتجاورة أقل من القطر الذري ، ويمكن القول بأن المستويات الداخلية للذرات لا تتحول إلى حزم عند التوازن القائم في المادة الصلبة في الظروف الاعتيادية . ويقرر مقدار الإلكترونات الموجودة في الحزمة الخارجية النقية أو المهجة لأي فلز الخواص الكهربائية له . وعليه يمكن تصنيف المواد الصلبة إلى :

١ - الموصلات Conductors :

وهي المواد التي تمتلئ حزمها الخارجية بصورة جزئية بالإلكترونات (الشكل ٢) كما في فلزات الصوديوم والنحاس والفضة . وتعتبر الحزمة الخارجية لفلزات المغنسيوم والكالسيوم والباريوم مليئة بصورة جزئية بالإلكترونات بسبب تحول الحزمة الخارجية لهذه الفلزات إلى حزمة مهجة نتيجة تداخلها مع الحزمة التي تقل قليلاً عنها في الطاقة . ولما كانت الحزمة المهجنة غير مشبعة بالإلكترونات فإن الإلكترونات تستطيع الحركة باتجاه المجال الكهربائي الذي يسلط عليها مسبب ظاهرة التوصيل الكهربائي في هذه الفلزات . وعموماً يقل التوصيل الكهربائي في الموصلات عند تسخينها إلى درجات حرارة عالية .

٢ - العوازل Insulators :

وتمتاز هذه المواد باحتوائها على حزمة مليئة بالإلكترونات وتكون الحزمة التالية لها مباشرة خالية كلها من الإلكترونات ، كما وتكون الحزمة التالية هذه بعيدة نسبياً عن الحزمة المليئة بحيث يتعذر انتقال الإلكترونات من الحزمة المليئة إلى الحزمة التالية عند تسليط مجال كهربائي اعتيادي على المادة (الشكل ٢) .



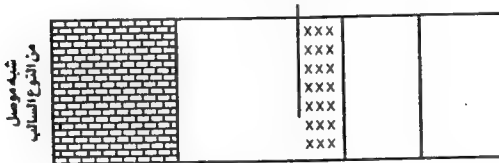
الشكل (٢) مخطط لحزم الطاقة في الموصلات والعوازل

أشباه الموصلات Semi - Conductors :

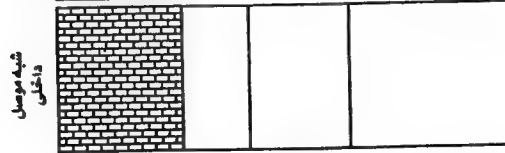
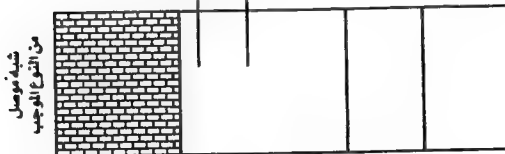
وتشبه العوازل من حيث بناء وترتيب حزم الطاقة إلا أن فرق الطاقة بين الحزمتين المليئة والخالية المتجاورتين يكون صغيراً بحيث يسهل انتقال الإلكترونات من الحزمة المليئة إلى الحزمة الخالية بتأثير الحرارة أو الضوء المتص من قبل المادة . ومن أمثلة هذه المواد السليكون والقصدير ، وتدعى هذه المواد بـ أشباه الموصلات الداخلية (In- trinsic Semi - Conductors) . ويزداد التوصيل الكهربائي لأشباه الموصلات عند تسخينها إلى درجات الحرارة العالية ويفقد من هذه الظاهرة في تحويل المواد العازلة إلى موصلة عند صناعة بعض الأجهزة الإلكترونية (الشكل ٣) .

وتتحول بعض أنواع العازلة إلى شبه موصلة وذلك عند إضافة مقادير ضئيلة جداً من بعض المواد ، التي تدعى بالشوائب (Impurities) إليها . ويكون للشوائب المضافة تأثيران :

الحزمة المليئة للشائبة



الحزمة الخالية للشائبة



حزمة مليئة
بالإلكترونات

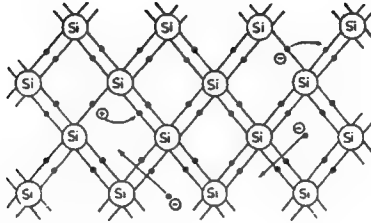
حزمة خالية

الشكل (٢) مخططات تصدير عن أشباه الموصلات

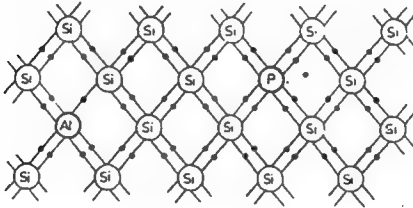
(أ) تجهيز المادة العازلة بمستوى طاقة خال من الإلكترونات ، ويكون موقع هذا المستوى قريباً جداً من الحزمة المليئة للمادة العازلة ، وبذلك يسهل انتقال الإلكترونات من الحزمة المليئة للمادة العازلة إلى المستوى الخالي للمادة الشائبة وذلك عند امتصاص المادة العازلة لمقدار مناسب من الحرارة أو الضوء . وبعد انتقال بعض الإلكترونات من الحزمة المليئة للمادة العازلة إلى الحزمة الخالية للمادة الشائبة تنشأ فراغات في الحزمة المليئة للمادة العازلة ، ويكون لهذه الفراغات تأثير شحنات موجبة ، ويسمى كل فراغ موجب بالثقب الموجب (Positive Hole) . وتتحرك الثقوب الموجبة هذه عند تسليط مجال كهربائي على المادة العزلة ، ويتولد من جراء هذه الحركة تيار كهربائي ، وتدعى مثل هذه المواد به أشباه الموصلات الموجبة ، (p-type Semi - Conductors) حيث يشير الحرف P إلى الموجب (Pos- itive) ومن أمثلة هذه المواد الجرمانيوم أو السليكون عند إضافة شوائب كالألومنيوم أو البورون إليه .

(ب) أو يحدث أن يكون المستوى المملوء بالإلكترونات للمادة الشائبة قريباً من الحزمة الخالية للمادة العازلة ، ويسهل عندئذ انتقال الإلكترونات من المادة الشائبة إلى الحزمة الخالية للمادة العازلة نتيجة امتصاص الضوء أو الحرارة . ويتولد من انتقال الإلكترونات بهذا الشكل ، والحركة الموجهة لهذه الإلكترونات عند تسليط مجال كهربائي عليها ، تيار كهربائي في المادة العازلة وتدعى هذه المواد به أشباه الموصلات السالبة ، (n-type Semi - Conductors) حيث يشير الحرف n إلى السالب (negative) وتظهر خواص كهربائية في الجرمانيوم أو السليكون عند إضافة الفسفور أو الزرنيخ إليهما (الشكل ٣ - أ) .

تتماز العناصر الانتقالية بامتلاكها حزم طاقة من نوع d غير مشبعة تماماً بالإلكترونات ، وتدعى المستويات الخالية من نوع d في الحزمة بثقوب في حزمة d . وتعزى الخواص البارامغناطيسية والفيرومغناطيسية للعناصر الانتقالية إلى الإلكترونات الفردية الموجودة في مستويات d . وتعمل هذه العناصر على ازدواج الإلكترونات المنفردة فيها عن طريق الارتباط بالإلكترونات من نوع S أو p للمواد التي تعاني إمتزازاً على العناصر الانتقالية . كما يمكن إشباع الثقوب في حزمة d من خلال تكوين سبائك من فلزين أو أكثر .



التوصيل الكهربائي من جراء حركة الإلكترونات والثغوب في السليكون



الشكل (٢ - ب) ادخال ثغوب في السليكون وذلك بإضافة شائبة من المجموعة الثالثة (مثل Al) ، لو إدخال إلكترونات وذلك بإضافة شائبة من المجموعة الخامسة (مثل P)

دور العيوب البلورية في الفعل الحفزي :

لغرض اظهار دور العيوب البلورية في الفعل الحفزي لابد من التطرق ولو بإيجاز إلى أهم أنواع العيوب البلورية (Crystal Defects) . المعروف أن المواد الصلبة تتنازع بالخاصية البلورية . وتمتلك البلورة الصلبة أقصى حالة من النظام والترتيب في درجة الصفر المطلق وذلك حسب مفهوم القانون الثالث للثيرموديناميك ، حيث من المتوقع أن تحتل كل ذرة أو أيون في البلورة موقعاً طبيعياً ضمن الهيكل البلوري للمادة

الصلبة وبذلك تكون طاقة الذرة أو الأيون فى أقل وضع . وبارتفاع درجة الحرارة فوق الصفر المطلق تبدأ العيوب البلورية بالظهور والإزدیاد . وفيما يلى أهم العيوب البلورية المعروفة فى الحالة الصلبة :

١ - عيوب فرانكل Frankel Defects :

وتتصف بها البلورات الأيونية عادة ، وتشتمل البلورة الأيونية عندئذ على كاتيونات مزاحة من مواقعها الطبيعية فى البلورة إلى مواقع بينية (Interstitial Positions) تاركة وراءها فراغات (Vacancies) . ويمكن للكاتيونات البينية (Interstitial Cations) التنقل داخل الهيكل البلورى من مواقع معينة إلى أخرى ، وتقترن هذه الحركة عندئذ بانتقال الفراغات الخاصة بها إلى مواقع جديدة ضمن الهيكل البلورى للمادة الصلبة . وتساعد هذه العمليات على نقل الكاتيونات من أى موقع ضمن الهيكل البلورى إلى سطح البلورة كى تلعب دوراً فى الفعل الحفزى أو فى عملية الإمتزاز أو التفاعل الكيميائى (الشكل ٤) .

٢ - عيوب شوتكى Schottky Defects :

وهذه العيوب خاصة أيضاً بالبلورات الأيونية ، حيث تشتمل البلورة الأيونية على فراغات نتيجة انتقال أزواج من الكاتيونات والأيونات من مواقعها الطبيعية ضمن الهيكل البلورى إلى السطوح الداخلية أو الخارجية للبلورة . وتساعد مثل هذه العملية فى نقل الكاتيونات والأيونات من باطن البلورة إلى السطح كى تساهم فى الفعل الحفزى (الشكل ٤) .



الشكل (٤) مخطط لبلورتين أيونيتين تشتملان إما على عيوب فرانكل أو عيوب شوتكى

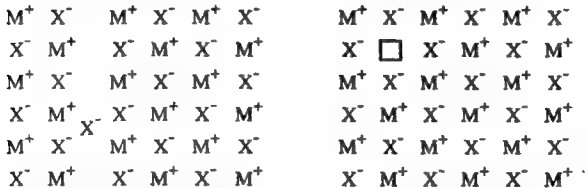
٣ - وهناك مواد صلبة بللورية تضم زيادة قليلة من الكاتيونات على الكمية اللازمة لمعادلة الأنيونات الموجودة في البللورة كهربائياً وتكون هذه الزيادة إما على هيئة كاتيونات بينية (Interstitial Cations) أو نتيجة لوجود فراغات أنيونية (Anion Vacancies) . ويحدث التعادل الكهربائي في البللورة في البللورة أما من خلال الكترولونات تنقيد بجوار الكاتيونات البينية أو بواسطة الكترولونات مقيدة بالفراغات الأيونية (الشكل ٥) .

وقد تضم البللورة الأيونية زيادة قليلة من الأنيونات على الكمية اللازمة لمعادلة الكاتيونات كهربائياً . وتكون هذه الزيادة إما على شكل أنيونات بينية (Interstitial Anions) أو نتيجة وجود نقص في كمية الكاتيونات البللورية . ويتم التعادل الكهربائي في البللورة عادة إما من خلال ارتباط بعض الكاتيونات المجاورة للأنيونات البينية أو المجاورة لفراغات الكاتيونات بثقوب موجبة (Positive Holes) (الشكل ٥) .



مركب فيه زيادة من الفلز يسبب وجود فراغات أنيونية في المركب

مركب فيه زيادة من الفلز يسبب زيادة من الكيتونية البينية

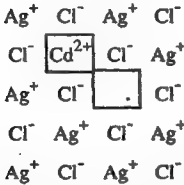


مركب فيه زيادة من الكون X^- السالب كهربائياً (مثل الهالوجين والأوكسجين والكبريت يسبب وجود أنيونات بينية في المركب

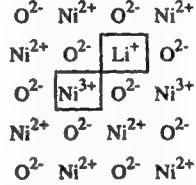
مركب فيه زيادة من X^- يسبب وجود فراغات كاتيونية فيه

الشكل (٥) أنماط من عيوب بللورية . يشير M إلى الفلز و X إلى اللافلز و \square إلى فراغ كاتيونى و \boxed{e} إلى فراغ أنيونى يتمسك بالكترولون و M^{2+} إلى أيون الفلز الأحادى مع ثقب موجب

٤ - وقد تشتمل البلورة الصلبة على ذرات أو أيونات غريبة (Foreign Atoms or Ions) تحتل مواقع طبيعية للذرات . أو الأيونات الأصلية ، مثال ذلك بلورة كلوريد الفضة التي تحتوى على شوائب الكاديوم ، وبلورة أكسيد النيكل المحتوية لشوائب الليثيوم أو شوائب من كاتيونات النيكل الثلاثية التكافؤ (الشكل ٦) .



كلوريد الفضة ويمثل فيه أيون الكاديوم
موقعاً في البلورة مع إحداث فراغ لفرض
التعادل الكهربائي

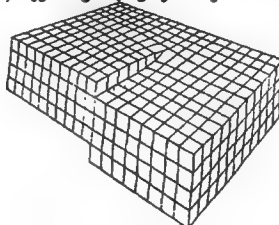


أكسيد النيكل حيث يحتل أيون الليثيوم
موقعاً طبيعياً مسبباً وجود أيون نيكل
بعدد أكبر من الشحنات (Ni^{3+})

(الشكل ٦)

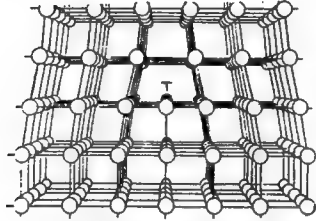
٥ - تتخلع مجموعة كبيرة من ذرات بلورة ما عن مواقعها الطبيعية عند تعرض البلورة إلى تأثيرات قوة خارجية . وتظهر في البلورة نتيجة لهذه العملية مجموعة من الذرات تمتد مسافة قصيرة ضمن الهيكل البلورى وينتج عن ذلك تشوه فى ابعاد البلورة ومواقع الذرات فيها . والانخلاع (Dislocation) يزدى عادة إلى ظهور الفراغات والذرات البنية فى البلورة . وهناك نوعان من الانخلاع :

(أ) الانخلاع اللولبى Screw Dislocation ، وينتج عن حركة جزء من البلورة مسافة معينة قياساً بالجزء الآخر من الهيكل البلورى (الشكل ٧) .



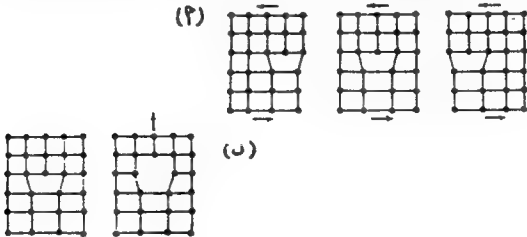
(الشكل ٧) مقطع لانخلاع لولبى في بلورة صلبة

(ب) **انخلاع الحافة** Edge Dislocation ، وتشتمل البلورة عندئذ على زيادة نصف مستوى من الذرات البلورية ضمن هيكل البلورة (الشكل ٨) . ويمكن لهذه الذرات الإضافية الحركة باتجاه معين ، وتساعد هذه الحركة على نقل بعض ذرات المادة من داخل الهيكل البلورى إلى السطح لتلعب دوراً فى الإنمزاز أو التفاعل الكيميائى (الشكل ٩) .



الشكل (٨) مقطع لانخلاع الحافة فى بلورة صلبة

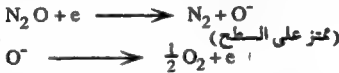
المواد الصلبة من النوعين المشار إليهما فى الفقرتين (٣) و (٤) سابقاً تكون عادة أشباه موصلات ولقد وجد أن الإلكترونات التى تساعد على التعادل الكهربائى فى الأكاسيد الفلزية المشتملة على زيادة من الفلز تنقيد عادة بالقرب من الكاتيونات الفلزية البينية أو فى الفراغات الأنيونية نفسها ، وتمثل مثل هذه الأكاسيد أشباه موصلات من النوع السالب (n-type) . أما فى الأكاسيد الفلزية التى تحتوى على زيادة من الأوكسجين فإن الفراغات الكاتيونية أو الأنيونات البينية تمثل مستويات الشوائب (Impurity Levels) مما يجعل هذه الأكاسيد أشباه موصلات موجبة (p-type) .



الشكل (٩)

وتتميز العوامل الحافزة الفعالة بوجود عيوب بللورية في هياكلها البللورية ، وتلعب هذه العيوب البللورية دوراً مهماً في فعلها الحافز . وخاصة تلك العوامل الحفازة المحضرة باختزال الأكاسيد الفلزية أو الكبريتيدات الفلزية أو بعض الأملاح الفلزية ، ويتحول الكاتيون الفلزّي نتيجة الاختزال إلى حالة تأكسد أدنى ، وقد تؤدي عملية الاختزال إلى تحرر الفلز نفسه بحالة حرة . وأن تكوين حالات أدنى للتأكسد هو أكثر شيوعاً وأهمية بالنسبة للفعل الحفزي . وتدل نتائج التحليل الكيميائي الدقيق للمواد المحضرة بعملية الاختزال على وجود عيوب بللورية في هذه المواد نتيجة الزيادة من الكاتيونات الفلزية المتكونة فيها .

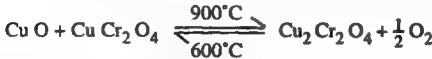
يلعب التركيب الكيميائي دوراً مهماً في الفعل الحفزي . حيث يجري تفكك أكسيد النيتروز إلى نيتروجين وأوكسجين على سطح أكاسيد النحاسوز Cu_2O والنيكل NiO بفعالية كبيرة باعتبار هذه الأكاسيد أشباه موصلات موجبة . وكانت فعالية أوكسيد الخارصين ZnO ، وهو شبه موصل سالب ، قليلة أو معدومة في عملية التفكك ، بينما أظهر أوكسيد المغنسيوم MgO فعالية معتدلة لكونه مادة عازلة . وتأتي الفعالية الكبيرة لأكاسيد النحاسوز والنيكل من جراء قدرتها على تجهيز جزيئات N_2O التي تعاني الإمتزاز على سطح الأوكسيد بالإلكترونات وفق المعادلة :



(تمتز على السطح)
ولقد استعملت طرق مختلفة لدراسة تركيب العامل الحافز ولتمييز أنواع العيوب البللورية الموجودة فيه . فقد أثبتت دراسة العوامل الحافزة بالأشعة السينية كونها مواداً بللورية رغم احتوائها على عيوب بللورية . وقد ساعدت الدراسة بالأشعة السينية على تمييز الأطوار المختلفة في المادة الحفازة وعلى تقدير المسافة بين الذرات أو الأيونات الموجودة في الهيكل البللوري ، كما وأصبح بالإمكان تقدير أحجام البللورات الموجودة في المادة الصلبة .

أثبتت دراسة العامل الحافز كروميت النحاس بفعل الأشعة السينية على احتواء المادة على خليط من النحاس وأوكسيد النحاس مع كروميت النحاسوز أو النحاسيك . ويتم تحضير هذا العامل الحافز بخلط محاليل أملاح النحاس مع كرومات الأمونيوم ،

ويكون تركيب الراسب الأولى $\text{Cu (OH) NH}_4 \text{CrO}_4$ الذى يتحول فى درجات الحرارة المنخفضة إلى CuO و $\text{Cu Cr}_2 \text{O}_4$. وعند استعماله كعامل حافز لأغراض تفاعلات الهدرجة فإنه يعانى اختزالاً جزئياً أو كلياً إلى النحاس و $\text{Cr}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_4$. وبإعادة الفعالية إليه فى الهواء بدرجات الحرارة العالية فإنه يحدث التحول التالى :



تستعمل طريقة الحيود الإلكتروني (Electron Diffraction) لدراسة سطح وتركيب العامل الحافز . والطريقة شبيهة إلى حد كبير بحيود الأشعة السينية إلا أن الحزمة الإلكترونية المستعملة فى هذه الدراسة تستطيع الاختراق إلى عمق يتراوح من 5 إلى ألف ذرة فقط ، وبذا يصبح بالإمكان دراسة طبقات السطح للعامل الحافز وكذلك دراسة الأغشية الرقيقة التى تتكون على سطحه من جراء عملية الإمتزاز .

ويجرى استعمال المجهر الإلكتروني (Electron Microscope) لدراسة مقاطع رقيقة من العامل الحافز ، ويمكن بواسطة هذا المجهر دراسة بعض أنواع الشقوق (Cracks) والمسامات (Pores) فى العوامل الحفازة . كما واستعملت قياسات التوصيل الكهربائى فى دراسة سطوح العوامل الحفازة كالأكاسيد والكبريتيدات وكذلك فى دراسة التفاعلات التى تحدث على السطوح . وتفيد الدراسات المغناطيسية فى زيادة معلوماتنا عن حالة التكافؤ والظروف الذرية للعامل الحافز . وقد جرى تطبيق هذه الدراسات على العديد من الأكاسيد الفلزية التى تتصف بالبارامغناطيسية . كما واستعمل مجهر الإنبعاث الغمالي (Field Emission Microscope) لدراسة البللورات المنفردة ودور المستويات البللورية فى عمليات الإمتزاز والفعل الحافز .

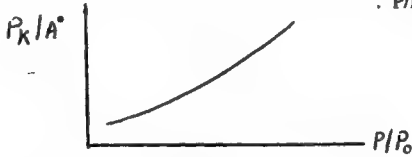
ويتم قياس المساحة السطحية الفعلية للعوامل الحفازة بطريقة الإمتزاز الطبقي لبعض الغازات كالنتروجين والكريتون والزينون على سطوحها . ومن المهم بمكان التعرف على طبيعة المسامات والشقوق الموجودة فى العامل الحافز . فعندما يتم إمتزاز غاز ما على سطح مادة صلبة مسامية فإن سمك طبقة الإمتزاز يتوقف على ضغط الغاز . وبزيادة ضغط الغاز يتم الوصول إلى حالة تمتلئ عندها المسامات الصغيرة بالغاز المسال نتيجة تكثف الغاز فى المسامات . وبافتراض أن R_p يعبر عن نصف قطر المسام

التي تتلىء بالسائل عند الضغط النسبى P/P_0 بإعتبار P ضغط الغاز عند امتلاء المسام بالغاز المسال و P_0 ضغط البخار المشبع وتكون المعادلة هي :

$$R_k = d - \frac{2\gamma v}{RT \ln P/P_0} \quad (1)$$

حيث d سمك طبقة الغاز المكثف على السطح ، γ الشد السطحي للغاز ، v

الحجم المولى للسائل الناتج من التكثيف . يلاحظ فى الشكل (١٠) تغير قيم R_k تبعاً لزيادة قيم P/P_0 .



الشكل (١٠) تغير قيم R_k مع تغير P/P_0

كما ويمكن الحصول على معدل نصف قطر المسام r_0 بدلالة المساحة السطحية

للمادة الصلبة و V_s الحجم الكلى للمسامات باستعمال المعادلة :

$$r_0 = \frac{2v_s}{S} \quad (2)$$

العامل الإلكتروني فى الفعل الحفزي :

يحدث التفاعل الكيميائى المشتمل على عامل حفاز وفق الخطوات التالية :

١ - الإمتزاز الكيميائى للمواد المتفاعلة على سطح العامل الحافز .

٢ - حدوث تفاعل بين المعقدات المتكونة على السطح .

٣ - ابتزاز (Dwsorption) نواتج التفاعل وابتعادها عن سطح العامل الحافز .

وتتحدد سرعة التفاعل فى أغلب الأحيان بدلالة السرعة التى تتكون بها المعقدات

الكيميائية على سطح العامل الحافز ، وترتبط هذه المعقدات بالسطح من خلال روابط

تساهمية أو أيونية ، ولذا فإن نظرية تكوين هذه الروابط تعتبر مهمة من أجل فهم

الفعالية النوعية للعامل الحافز . أن تكوين المعقد الكيميائى على سطح ينتج من جراء

انتقال إلكترونات ، وتتكون عندئذ أيونات موجبة أو سالبة على السطح . وطبيعى أن

يعتمد مثل هذا الانتقال الإلكتروني على السالبية الكهربائية (Electronegativity)

لكل من السطح والدقائق التى تعانى الإمتزاز عليه ، ولغرض تكوين أيونات موجبة

على سطح عامل حافز فلزى لابد أن تكون دالة الشغل للسطح الفلزى كبيرة ، وأن يتوفر عدد من مستويات الطاقة الحالية للدقائق التى تعانى الإمتزاز . كما ولا بد أن تكون طاقات المستويات الحالية للدقائق أعلى من طاقة فيرمى للفلز . ويؤدى استمرار امتزاز الدقائق على سطح الفلز إلى زيادة ارتفاع مستوى فيرمى . أما تكوين أيونات سالبة على سطح عامل حافز فلزى فإنه يستوجب كون مستوى فيرمى للفلز منخفضاً ، ووجود عدد من مستويات الطاقة للدقائق التى تعانى الإمتزاز والمليئة بالإلكترونات . ولا بد أن تكون هذه المستويات قريبة من قمة مستوى فيرمى .

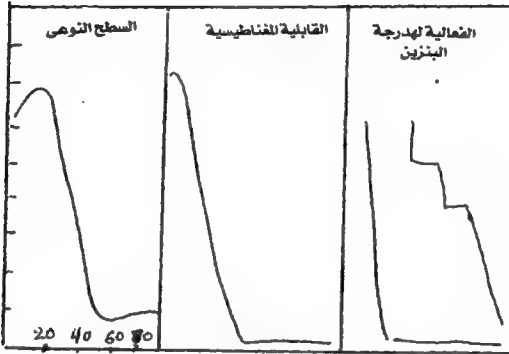
تتكون روابط تساهمية قوية عندما يحدث تداخل قوى بين دوال الموجة الإلكترونية (Electron Wave Functions) للعامل الحافز والدقائق التى تعانى الإمتزاز عليه . ويصبح هذا التداخل والإلتحام على أشده عند وجود مستويات من نوع d خالية بصورة كلية أو جزئية بالقرب من مستوى فيرمى . وتكون كثافة مستويات d قصاها فى فلزات النيكل والبلاديوم والبلاتين مما يشجع تكوين روابط تساهمية قوية مع هذه الفلزات .

إن الارتباط القوى للمعقدات بسطح معين يقلل من الفعل الحفزى لأن سطح العامل الحافز يصبح مغطى كلياً بالدقائق الممتزة ، وأن سرعة التفاعل تتوقف عندئذ على سرعة ابتزاز وتحرر نواتج التفاعل من السطح ، والفعل الحفزى الجيد يتطلب تكوين روابط معتدلة القوة على السطح ، إذ أن التغير فى مستوى فيرمى مع زيادة تغطية السطح بالدقائق الممتزة تحت هذه الظروف يسمح ببلوغ المنظومة إلى الحالة التى يتم فيها الإمتزاز والابتزاز معا بسرعة معقولة .

ويأتى الدليل التجريبي على أهمية العامل الإلكتروني فى الفعل الحفزى من دراسة فعالية سلسلة من السبائك الثنائية التكوين . فقد درست المساحة السطحية والقابلية المغناطيسية والقدرة على هدرجة البنزين فى الطور السائل عند ضغط ٢٥٠ جو لسلسلة من سبائك النيكل مع النحاس كما فى الشكل (١١) . فلوحظ تناقص المساحة السطحية للسبيكة بازدياد محتوى السبيكة من النحاس ، وعندما احتوت السبيكة على ٤٠٪ من النحاس قلت مساحتها السطحية إلى ٤٠٪ من المساحة الأصلية للنيكل ، كما وأن القابلية المغناطيسية هى الأخرى قد قلت بدرجة محسوسة

عند بلوغ هذا التركيب . أما الفعل الحفزى فى هدرجة البنزين فإنه هو الآخر أخذ بالتناقص حتى اختفت الفعالية كلياً عند تركيب ٤٠ ٪ من النحاس فى السبيكة .

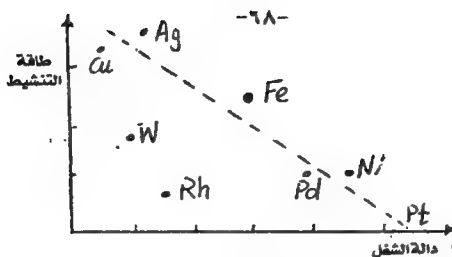
وتدل هذه النتائج على أن الفعل الحفزى للنيكل يقل مع امتلاء الثقوب فى حزمة d من قبل إلكترونات التكافؤ للنحاس المضاف .



محتوى السبيكة من النحاس ٪

الشكل (١١)

تمت دراسة التفاعل بين الأمونيا والديوتيريوم على الرقوق (الأغشية) الفلزية المخضرة بالتبخير لعدد من العناصر الفلزية . ودلت حركات التفاعلات التى جرت على الرقوق على تقارب شديد لقيم عامل التردد (Frequency Factor) فى معادلة السرعة باستثناء القيمة الناتجة من رق التنجستن . وكانت الاختلافات فى فعاليات الفلزات ناجمة عن تباين قيم طاقات التنشيط التى تراوحت قيمها من ٢١ كيلو جول للمول على البلاتين إلى ٥٧ كيلو جول للمول على الفضة . ولا يوجد ارتباط واضح بين طاقة التنشيط والتركيب البلورى ، ولكن العلاقة بين قيم طاقة التنشيط للتفاعل ودوال الشغل كانت كما فى الشكل (١٢) . والملاحظ فى هذا الشكل أن طاقة التنشيط كانت منخفضة بالنسبة للفلزات التى تمتاز بدوال شغل عالية مع استثناء التنجستن والروديوم . وفسرت هذه العلاقة على أساس حدوث تفاعل التبادل بين الأمونيا والديوتيريوم من خلال تكوين أيونات الأمونيوم على السطح .



الشكل (١٢)

ويمكن دراسة أهمية العامل الإلكتروني للأكاسيد في الفعل الحفزي بطريقتين :

١ - دراسة تفاعل معين على سطح عدد من الأكاسيد . والتفاعل الذي يتم اختياره لهذا الغرض يجب أن يكون من النوع الذي تشتمل الخطوة المقررة للسرعة فيه على انتقال الإلكترونات .

٢ - دراسة تفاعل معين على أكسيد واحد ومن ثم تغيير فعالية الأكسيد من خلال ادخال عيوب بلورية فيه ، ومن ثم دراسة تغيرات الفعالية والخواص الكهربائية بعد ادخال تلك العيوب .

وقد عللت تغيرات الفعالية للأكاسيد على اعتبار أن الخطوة المقررة للتفاعل تشتمل على تكوين معقد أيوني على سطح العامل الحافز . فإذا كان المعقد مشحوناً بشحنة سالبة فإن سرعة تكوينه لابد أن تبلغ أقصاها على الأكاسيد شبه الموصلية من النوع السالب . ويجب أن تزداد السرعة من جراء دخول كاتيونات بتكافؤات عالية داخل الهيكل البلوري للأوكسيد وما يترتب على ذلك من زيادة عدد الإلكترونات الحرة فيه . أما المعقد الموجب الشحنة فإنه يتكون بسرعة أكبر على الأكاسيد شبه الموصلية الموجبة .

هندسة سطح العامل الحافز والفعل الحفزي :

تلعب هندسة سطح العامل الحافز دوراً مهماً في الفعل الحافز وقد نادى العالم الكيميائي تايلر Tyler عام ١٩٢٥ بفكرة المراكز الفعالة (Active Centers) كنتيجة لقناعته بعدم تجانس سطح العامل الحافز وتباين الفعل الحفزي لذرات السطح . والمراكز الفعالة تمثل تلك المواقع على سطح العامل الحافز التي تمتاز بفعالية حفزية

عالية . وتكون الذرات فى هذه المراكز مرتبطة عادة ارتباطاً ضعيفاً بهيكل العامل الحافز ، كما وتكون روابط التكافؤ لهذه الذرات غير مشبعة .

يمكن تمييز أنواع من العيوب البللورية على سطح العامل الحافز منها :

١ - الذرات التى تقع عند الحافات (Edge Atoms) والأركان (Corner Atoms) تكون أقل ارتباطاً بالهيكل البللورى من الذرات الاعتيادية للسطح .

٢ - الذرات الواقعة عند السلالم (Steps) تمثل مواقع ضعيفة الارتباط بسطح العامل الحافز .

٣ - الذرات التى تمثل مواقع الانخلاع (Dislocation) على سطح العامل الحافز تكون ضعيفة الارتباط بالسطح .

٤ - زجرد الشوائب على السطح يؤدي إلى ظهور مراكز متباينة القوة فى ارتباطها بالسطح .

٥ - العامل الحافز المركب يشتمل على مراكز متباينة .

وهناك نوعان من المراكز على سطح الأكاسيد الفلزية . وتختلف مواقع أنيونات الأوكسجين فى شدة ارتباطها عن مواقع كاتيونات الفلز .

وتوجد دلائل كثيرة لدعم فكرة المراكز الفعالة منها :

(أ) تقل حرارة الإمتزاز عادة على سطح أية مادة صلبة مع ازدياد كمية الإمتزاز على السطح . ويعتبر هذا دليلاً كافياً على عدم تجانس المراكز السطحية وتباين قدرتها الإمتزازية . فالإمتزاز الذى يحدث على سطح معين خال من مادة ممتزة يكون شديداً ومصحوباً بتغير كبير فى الحرارة . أما الإمتزاز التالى فإنه يحدث على سطح مغنى بصورة جزئية بالدقائق الممتزة ولذا فإنه يشتمل على تغير حرارى أقل وأنه يحدث على مراكز أقل فعالية من المراكز التى يحدث عليها الإمتزاز أول الأمر .

(ب) عند تعريض العامل الحافز إلى الحرارة فإنه يحدث تغير قليل فى مساحته السطحية ومع ذلك فإن التغير فى الفعل الحفزى يكون كبيراً وملحوظاً . فالحرارة المؤثرة فى العامل الحافز تعمل على تغيير مساحات الشقوق والمسامات

بالإضافة إلى تأثيراتها على مواقع الذرات والأيونات وتقليلها للعيوب البلورية على سطح العامل الحافز .

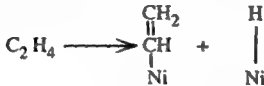
(ج) عند إضافة كمية قليلة من مادة سمية إلى سطح عامل حافز يحدث نقصان كبير في الفعل الحفزي . والمعروف أن المادة السمية تعاني امتزازاً قوياً على المواد الفعالة فتبطل عمل العامل الحافز ، ومن الأمثلة على تسمم المراكز الفعالة للعامل الحافز السليكا - ألومنيا عند إضافة آثار من بعض القواعد العضوية (كالكوينولين) إليه . وأن لكيفية ارتباط الجزيئات أو الدقائق الممتزة أو الناتجة من التفكك أهمية خاصة في الفعل الحفزي ، ويمكن توضيح هذه الفكرة بدلالة تفاعل تبادل الأوليفينات مع الديوتيريوم على سطح العامل الحافز من فلز النيكل :



واقترحت ميكانيكتان لتفسير حدوث هذا التفاعل :

١ - امتزاز جزيئية الإثيلين على ذرتين متجاورتين من سطح النيكل بعد انفتاح الرابطة المزدوجة في الإثيلين الممتز ، ثم يحدث تفاعل مع ذرة ديوتيريوم ممتزة على السطح لتكوين ناتج إيثيليني يشتمل على ذرة واحدة من الديوتيريوم (C_2H_3D) الذي يرتبط بذرة نيكل واحدة على السطح . ويمكن للجزيئية الممتزة هذه أن تفقد ذرة هيدروجين بينما تبقى بقية الجزيئية المشتملة على الديوتيريوم مرتبطة بالسطح لتعيد الكرة ثانية وذلك بالتفاعل مع ذرة ديوتيريوم مجاورة وتكوين جزيئية إثيلين تشتمل على ذرتين من الديوتيريوم .

٢ - والاحتمال الآخر هو ارتباط جزيئية الإثيلين بذرة واحدة من سطح النيكل كما في :



ثم يحدث التبادل مع ذرة ديوتيريوم ممتزة على النحو التالي :

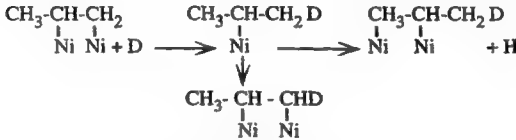


وهذا الاحتمال اضعف بكثير من الميكانيكية المقترحة في (١) .

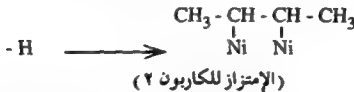
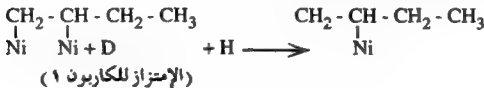
ويمكن التحقق من صحة الميكانيكية (١) من خلال عدم إمكان حدوث تبادل بين C_2D_4 و C_2H_4 في الظروف التي يتم عندها تبادل مع D_2 . ويدل هذا على أن الهيدروكربونات الناتجة وفق هذه الميكانيكية لا تجهز ذرات H أو D . وقد دعمت هذه الحقيقة بالنتائج المستحصلة لهيدروكربونات لها أوزان حزبية عالية . وتوضح هذه النتائج :

(أ) بأن جميع ذرات الهيدروجين في مثل هذه الأوليفينات قادرة على التبادل مع الديوتيريوم ، حيث لا يقتصر التبادل على الذرات المجاورة للرابطة المزدوجة .

(ب) ويحدث انتقال للرابطة مصحوباً بالتبادل فقط بوجود الهيدروجين . ويمكن توضيح ذلك مع البروبين :



ولذا فإن الجزئية الناتجة المتحررة تكون إما $CH_3CH = CHD$ أو $CH_3CH = CHD$. ويمكن زيادة توضيح مرحلة انتقال الرابطة المزدوجة بالاستعانة بميكانيكية إمتزاز البيوتين ، وذلك بإضافة وفقدان ذرة هيدروجين :

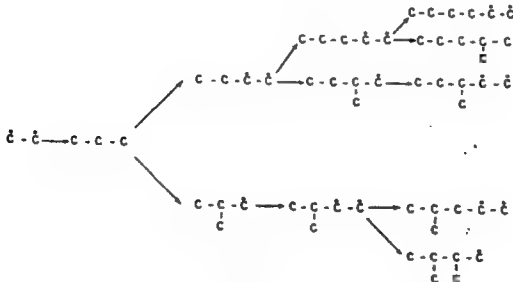


ترتبت أمور كثيرة ومهمة على هذه النتائج . أن لبلورة النيكل تركيب مكعب مركزي الوجه طول ضلعه ٣,٥ أنكستروم ويكون ارتباط ذرات النيكل المتجاورة بعدد ٢,٤٧ أنكستروم . فإذا كان البعد بين ذرتي الكاربون في الإثيلين يساوي ١,٥٤ أنكستروم ، وكانت الرابطة $Ni-C$ مشابهة لما في كاربونيل النيكل (أى ١,٨٢ أنكستروم)

فإن جزيئية الإثيلين المتمزة تلائم نفسها مع المسافة التي تفصل ذرتي النيكل المتجاورتين Ni - Ni على السطح مع حدوث تشوه طفيف في الزاوية C - C - Ni عن قيمتها 109°.28 في الارتباط الهرمي (Tetrahedral Bond).

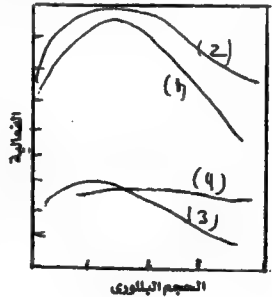
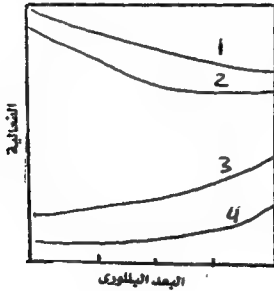
يتضح من هذا أن امتزاز الهيدروكربونات على ذرتين متجاورتين من سطح فلز يمكن أن يتم دون أن يكون مصحوباً بتوتر محسوس على السطح وذلك إذا تراوحت المسافة بين كل ذرتين متجاورتين من ٢,٤ إلى ٢,٨ أنغستروم . وتحقق هذه الميكانيكية على سطوح النيكل والكوبالت والنحاس والبلاتين والبلاديوم ، ولذا فإن هذه الفلزات جميعها تصلح كمعامل حفازة لهدرجة الآصرة الإليفينية .

ولقد وجد عند إمرار مخلوط آحادى أو أكسيد الكربون مع الهيدروجين على فلزات الكوبالت والحديد تنتج هيدروكربونات ، كمحولات متنوعة بأوزان جزيئية متباينة وإن الميكانيكية الدقيقة لهذا التفاعل غير معروفة ، ولكن توزيع النتائج وحقيقة أن الأوليفينات المتكونة تشتمل على روابط مزدوجة فى الموقع ١ و ٢ تدل على النمو التدريجى لسلسلة الهيدروكربون نتيجة إضافة مجموعة CH_2 أو CHOH إلى إحدى نهايتى السلسلة . وترتبط المادة الوسطية المتمزة بالسطح من نقطتين ، والمتطلبات الهندسية لهذا الإمتزاز شبيهة بتلك المتعلقة بإمتزاز الإثيلين ، وتعرف هذه التفاعلات بعملية فيشر - ترويش (Fischer-Tropsch Process) ويبين الشكل (١٣) بعض تفاعلات فيشر - ترويش .



الشكل (١٣)

قام بعض الباحثين بتحضير نماذج مختلفة من العامل الحافز أو أكسيد المغنسيوم ، وعينوا الحجم البللوري لها وتمكنوا من تقدير ثوابتها البللورية مستعملين الأشعة السينية في الدراسة . كما درسوا بعد ذلك فعالية هذه النماذج بالنسبة لتفاعل تحويل البيوتانول في درجات الحرارة من ٤٠٠ إلى ٤٦٠ مئوية إلى بيوتير الألديهيد وذلك بإزالة الهيدروجين من الكحول ، ومن ثم تحويل الألديهيد إلى بيوتلين بإزالة الماء . ويلاحظ في الشكل (١٤) تأثير الحجم البللوري للعامل الحافز على الفعل الحفزي . وبين الشكل أن التفاعل المشتمل على إزالة الهيدروجين يفضل على الهيكل البللوري المضغوط ، أما إزالة الماء فتتم بصورة أفضل وأسرع على هيكل بللوري ممتدد ، وتزداد شدة التفاعل مع ارتفاع درجة الحرارة . وتدل هذه النتائج على أن ذرتي الهيدروجين المزالتين في تفاعل إزالة الهيدروجين من البيوتانول لابد أن تكونا أقرب لبعضهما البعض من ذرة الهيدروجين ومجموعة الهيدروكسيل المزالتين في تفاعل إزالة الماء من الألديهيد . وفسرت هذه النتيجة بأن تفاعل إزالة الهيدروجين يتطلب الهيكل البللوري المضغوط . أن الحجم البللوري المناسب هو حصيلية عاملين متضاربين ، وكلما قل الحجم البللوري زادت المساحة السطحية بالنسبة لوحدة الوزن . وعندما يصبح الحجم متناهياً في الصغر فإن قوى الترابط لذرات السطح تتغير إلى حد تسبب عندها نقصاً ملحوظاً في فعالية المراكز الفعالة .



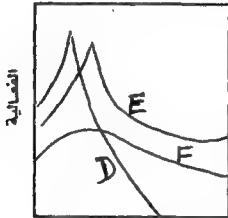
المركبات والحوامل Promoters and Carriers

عند إضافة مادة مثل B إلى عامل حفاز مثل A الذى يشتمل على مكون واحد ، تكون نواتج عديدة من جراء التغيرات التى تطرأ على طبيعة العامل الحفاز من حيث الخواص الطبيعية والمتانة والمسامية وغيرها . وعند تفحص سطح العامل الحفاز الجديد فإنه يمكن تمييز المساحات التالية عليه :

(أ) مساحات خاصة بالمادة A . (ب) مساحات خاصة بمادة B .

(ج) مساحات تشتمل على المادتين A و B بشكل محلول صلب أو مركب كيميائى .

تدعى المادة المضافة (B) بالمركب (Promoter) عندما تسبب الإضافة القليلة منها (أقل من عشرة بالمائة من تكوين العامل الحفاز) إلى زيادة ملحوظة فى الفعل الحفاز ، ويسمى الشكل (١٥) نماذج من المركبات . وتزداد الفعالية فى هذه المواد إلى الحد الأقصى عند بلوغ تركيز معين (تركيز حرج) من المركب فى العامل الحفاز ، ثم تقل فعالية العامل الحفاز مع تزايد تركيز المركب حتى يختفى الفعل الحفازى كلياً ، أو يبقى الفعل الحفازى عند حد معين وذلك على مدى من تركيز المركب .

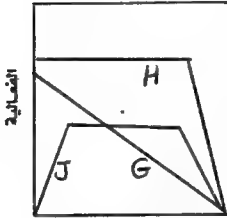


الشكل (١٥) نماذج من فعل المركبات
D - المركب غير فعال .
E - المركب له فعالية إيجابية .
P - النتائج التجريبية لا تكفى لتبيان شكل المنحنى

النسبة المئوية للمكون الثانى

وتدعى المادة المضافة B بالحامل (Carrier) عندما تؤلف كمية ملموسة فى كيان العامل الحفاز . وتكون مهمة الحامل تحسين الخواص الفيزيائية للعامل الحفاز . ولا يتمتع الحامل بأى فعل حفازى ويبقى الفعل الحفازى مقتصرًا على المادة الحفازة A . يلاحظ فى الشكل (١٦) ثلاثة أنماط من الحوامل . والخط G فى الشكل يبين أبسط أنواع

الحوامل ، حيث يقتصر دوره على تخفيف شدة الفعل الحفزي وتوزيعه على مساحة أوسع . وقد تبقى فعالية العامل الحافز ثابتة بوجود مقادير كبيرة من الحامل مع العامل الحافز وتقل الفعالية في هذه الحالة كما في الخط H في الشكل . ويوصف هذا النمط من تأثير الحامل في الفعل الحفزي بالتخفيف المتأخر (Delayed Dilution) . وقد تسبب إضافة المادة B إلى العامل الحافز A زيادة ملحوظة في الفعل الحفزي كما في J وذلك نتيجة لفعل المادة المضافة على إزالة بعض الخواص السلبية للعامل الحافز . وتقل فعالية العامل الحافز A إذا لم تكن هناك فعالية إضافية للمادة B كما في الشكل (١٧) . وإذا كان للمركب الجديد المتكون من A و B فعالية مساعدة أكثر شأنًا (كما في الخط G) أو أقل شأنًا (وفق الخط B) فإن مثل هذه الفعالية تستمر على مدى أوسع من التركيز قياساً بالحالة قبل إضافة المادة B .



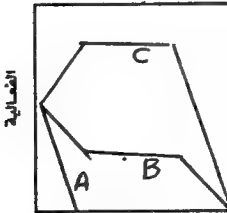
النسبة المئوية للمكون الثاني

الشكل (١٦) أنماط من فعل العامل

G - تخفيف مباشر .

H - تخفيف متأخر .

J - منع التقليد .



النسبة المئوية للمكون الثاني

الشكل (١٧) تكوين مركب هو عامل

مساعدة يشتمل على مكونين :

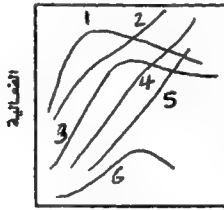
A - المركب غير فعال .

B - المركب أقل فعالية من المكون الأول .

C - المركب أكثر فعالية من المكون الأول .

المحفزات Promoters :

درس عدد من الباحثين اختزال أو أكسيد الكربون بواسطة الهيدروجين باستعمال العامل الحافز النيكل المسند (Supported Mikel) الذى يحتوى على مقادير مختلفة من الأكاسيد كعوامل حفازة ، وكانت نتيجة الدراسة مبينة فى الشكل (١٨) وتدل نتيجة الدراسة على أن تركيز المرقى اللازم لعملية الاختزال يختلف تبعاً لنوع الأكسيد المستعمل . إن إضافة المرقى تسبب دوماً زيادة أولية ملحوظة فى سرعة تفاعل الاختزال .



النسبة المئوية للمكون الثانى

- | | |
|--|--|
| • = ThO_2 لا يختزال CO (٢) | الشكل (١٨) مرقى ، |
| • بواسطة الهيدروجين . | (١) CaO لا يختزال CO بواسطة الهيدروجين . |
| • = BeO لا يختزال CO (٤) | • = ThO_2 لا يختزال CO_2 (٢) |
| • = BeO لا يختزال CO_2 (٦) | • = CH_3 لا يختزال CO_2 (٥) |

وقد يؤثر المرقى فى الفعل الحفزى نتيجة لتغييره التركيب الإلكتروني للعامل الحافز الصلب ، بحيث يزداد الفعل الحفزى لكل وحدة مساحة . ويحدث هذا تماماً عند إضافة أكسيد البوتاسيوم إلى العامل الحافز الحديد المستعمل فى تحضير الأمونيا . وقد يكون لتفاعل كيميائى مسارات ونواتج متباينة ، فيكون دور المرقى فى مثل هذه الحالة زيادة شدة التفاعل فى مسار معين دون غيره بحيث يتمركز الحصول على ناتج معين دون سواه . والمثال على هذا السلوك هو أكسيد البوتاسيوم المضاف إلى العامل الحافز كروميا - الألومينا المستعمل لتحويل الهيتان إلى طولوين . وقد تقل فعالية العامل الحافز مع زيادة زمن استعماله فى تفاعل كيميائى بسبب حدوث تفاعلات

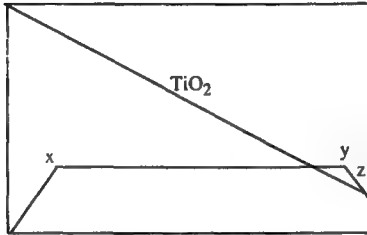
كالتحطيم (Cracking) والبلمرة (Polymerization) التي تؤدي إلى اتساخ (Fouling) العامل الحافز . إن مثل هذه التفاعلات تحدث عادة على المواقع الحامضية من سطح العامل الحافز مسببة تسمم السطح وتناقص فعاليته في التفاعل .

• فعل الحامل Carrier Action

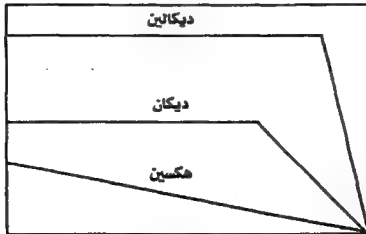
يفيد الحامل (Carrier) المضاف إلى عامل حافز في تحسين خواصه الطبيعية وزيادة المساحة السطحية للمواد الفعالة فيه . ويحدث في المادة تفاعل بين الحامل والمكون الفعال في العامل الحافز مما ينتج عنه تغير ملحوظ في طبيعة العامل الحافز . ويتوقف مقدار ما يحدث من تغير في الفعل الحفزي نتيجة إضافة الحامل إليه على المساحة السطحية الفعلية للعامل الحافز . فإذا كانت هذه المساحة كبيرة فإن دور الحامل يقتصر عندئذ على التخفيف حيث يصبح الحامل كعامل مخفف حامل (Inert Pilment) ، ويصبح تناقص الفعالية مع الزمن أكثر انتظاماً وثباتاً . وإذا كانت مساحة العامل الحافز المسند (Supported Catalyst) معتدلة ، فإن إضافة الحامل سيكون لها تأثير قليل من الفعالية طالما كان تركيز المكون الفعال في العامل الحافز كبيراً . وتقل الفعالية فقط عندما يصبح تركيز المكون الفعال في العامل الحافز صغيراً جداً ، ويدعى هذا السلوك بالتخفيف المتأخر (Delayed Dilution) . أما إذا كان العامل الحافز من النوع الذي تنقلص مساحته السطحية بسرعة كبيرة فإن إضافة الحامل إليه تسبب عندئذ زيادة ملحوظة في الفعل الحفزي .

لقد استعملت المواد TiO_2 و Cu كموامل حفازة في تفاعل إزالة الهيدروجين من الديكاليين بدرجة ٥٠٠ متوبة وذلك بعد إضافة حامل مثل أكسيد المغنسيوم MgO إلى هذه المواد الحفازة كما في الشكل (١٩) وقد وجد أن العامل الحافز المسند TiO_2 MgO يمتاز بمساحة سطحية كبيرة وأن دور الحامل فيه يقتصر على التخفيف . والمساحة السطحية للعامل الحافز الخالي من الحامل فيه غير مستقرة وتنقلص بسرعة خلال ساعات قليلة عقب تحضيرها . والملاحظ أن أكسيد المغنسيوم يضيف استقراراً مشهوداً للعامل الحافز بحيث تتوقف المساحة السطحية عن التقلص ويحافظ على مساحة سطحية شبه ثابتة . وقد لوحظت ظاهرة التخفيف المتأخر عند استعمال أكسيد الكروم كمعامل كما هو واضح في الشكل (٢٠) وذلك في تفاعل تفكك

الديكاليين والديكان والهكسان حيث يتضح من الشكل أن تركيز العامل الحافز الذي يبدأ عنده التخفيف يعتمد على حجم جزئية الهيدروكربون .



الشكل (١٩) فعل الحامل مع العوامل الحفازة من النحاس وأوكسيد التيتانيوم المستخدم لإزالة الهيدروجين من الديكاليين بدرجة ٥٠٠ °. الحامل المستخدم هو أوكسيد المنسيوم . منع التلبد يبدأ عند X والتخفيف عند T . أما عند Z فإن الأوكسيد لا يحتزل إلى القطر .



الشكل (٢٠)

تأثير تركيز الحامل على العوامل الحفازة من أوكسيد الكروم

التسمم والإعاقة والإتساخ :

تتناقص فعالية أى عامل حافز بنسبة معينة من جراء الاستعمال . وعندما يكون التناقص ناجماً عن إضافة كمية قليلة من مادة أو مواد شائبة إلى المواد المتفاعلة أو إلى العامل الحافز فإن العملية هذه توصف بالتسمم (Poisoning) . ويحدث التسمم نتيجة لإمتزاز المادة السمية بشدة على سطح العامل الحافز فتربط جزيئاتها أو ذراتها بروابط قوية بالمراكز الفعالة الموجودة على سطح العامل الحافز . والتسمم عملية غير عكسية (Irreversible) أما إذا كان التأثير الناجم من إمتزاز المادة الشائبة على سطح العامل الحافز عكسياً (Reversible) وقليل الشان فى تقليل فعالية العامل الحافز فإن الظاهرة توصف بالإعاقة (Retardation) . والإعاقة تنتج أيضاً من الإمتزاز المفضل (Preferential Adsorption) لإحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل على سطح العامل الحافز . أما الإتساخ (Fouling) فإنه يعبر عن تكوين بقايا كاربونية على سطح العامل الحافز ، وذلك نتيجة استعمال العامل الحافز فى تفاعلات تشتمل على هيدروكربونات أو مركبات عضوية . وتنتج البقايا الكاربونية من تفكك المواد العضوية فى درجات الحرارة المنخفضة وتكون فحمية القوام . وقد تنتج البقايا الكاربونية من تفاعلات البلمرة فى درجات الحرارة الواطئة وتكون عندئذ صمغية القوام . وتغطى هذه البقايا الفحمية أو الصمغية سطح العامل الحافز وتقلل بذلك مساحته وفعالته . ويمكن إزالة هذه البقايا بالاحتراق .

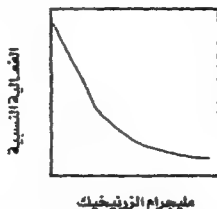
التسمم Poisoning :

عند تحضير الأمونيا باستعمال الحديد كعامل حافز فإن التفاعل يتم بسرعة بالغة بوجود كميات قليلة من كبريتيد الهيدروجين أو بخار الماء فى أثناء التفاعل . وقد وجد أن تأثير كبريتيد الهيدروجين فى تحضير الأمونيا يكون دائماً ملحوظاً والعملية تكون غير عكسية بسبب كبريتيد الحديد المتكون فى ظروف التجربة إضافة إلى عدم وجود أية فعالية حفزية لكبريتيد الحديد الناتج بالنسبة لتحضير الأمونيا . ويمكن استعادة فعالية العامل الحافز فقط بعد حرق كبريتيد الحديد المتكون وإمرار الهيدروجين عليه وهو ساخن لعرض اختزاله إلى الحديد . أما تأثير بخار الماء فى العامل الحافز فيكون فى العادة عكسياً وبالإمكان إزالة تأثيره عن طريق تجفيف الغازات التى تلامس العامل الحافز عند التحضير وقبله . وهناك غازات أخرى مثل ثنائي أوكسيد الكبريت وأكاسيد النتروجين التى تؤثر بنفس الأسلوب على العامل الحافز وتسبب تسمم العامل الحافز بالنسبة لتفاعل تحضير الأمونيا .

ولقد درس ماكستد (Maxted) والباحثون معه تأثير المواد السمية على البلاتين المستخدم كعامل حفاز عند درجة المركبات العضوية غير المشبعة وعند تفكك أوكسيد الهيدروجين وفي أكسدة ثنائي أوكسيد الكبريت ، وكانت فعالية العامل الحافز دالة خطية لتركيز المادة السمية . والشكل (٢١) يوضح هذا السلوك بالنسبة لتحضير ثلاثي أوكسيد الكبريت باستعمال البلاتين المتسمم بالزرنيخ . ويكون تأثير المادة السمية المضافة أول الأمر كبيراً ، ويقل تأثير الكميات التالية على الفعل الحفزي ويغني العامل الحافز محافظاً على معدل منخفض من الفعل الحفزي مهما كانت كمية المادة السمية . ويمكن التعبير عن فعالية المادة السمية بدلالة معامل التسمم (Poisoning Coefficient) المستحصل من الجزء الخطي لمنحنى التسمم (الشكل ٢١) باستخدام العلاقة :

$$k_c = k_o (1 - \alpha c) \quad (3)$$

حيث k_c ثابت السرعة النوعي للتفاعل بوجود المقدار c من المادة السمية و k_o ثابت السرعة النوعي للتفاعل عند غياب المادة السمية ، ويلاحظ في الشكل أن فعالية العامل الحافز تقل خطياً مع زيادة تركيز المادة السمية على سطح العامل الحافز سيما عند التركيز الأولي . ويعتمد معامل التسمم α على كسر المادة السمية التي تعاني الإمتزاز على السطح ، وعلى مساحة العامل الحافز المغطاة بالمادة السمية ، كما يعتمد معامل التسمم على المساحة السطحية الكلية للعامل الحافز نفسه .



الشكل (٢١) تأثير المادة السمية علي 0.35 غرام من البلاتين

وتصنف المواد التي تسمم البلاتين بشدة إلى ثلاثة أنواع :

- ١ - الجزيئات التي تحتوي على عنصر من المجموعة الخامسة (ب) والسادسة (ب) من الجدول الدوري (Vb أو VIb) مثل N ، P ، As ، Sb ، O ، S ، Se ، Te .
- ٢ - مركبات أو أيونات بعض الفلزات .
- ٣ - الجزيئات المشتملة على روابط مضاعفة (روابط مزدوجة أو ثلاثية) .

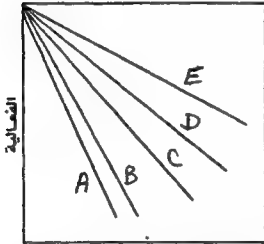
كما أوضح ماكستد (Maxted) أن الأيونات السمية هي تلك التي تشتمل على خمسة إلكترونات على الأقل في أوربتالاتها الخمسة من نوع d . وينطبق نفس الشيء على المركبات الفلزية السمية . أما الأيونات التي تملأ أغلفة d فيها من الإلكترونات ، وكذلك تلك التي تحتوي على أربعة إلكترونات في أغلفة d (مثل Cr^{++}) فهي مواد غير سمية (Mon - Toxic) . والغالب أن إلكترونات أغلفة d في البلاتين هي التي تساهم في تكوين الروابط مع الأيونات والمركبات السمية رغم أن طبيعة الروابط المتكونة غير معروفة بدقة كافية . والمركبات التي تحتوي على عنصر من المجموعة Vb أو VIb تصبح سامة عندما تمتلك زوجاً من إلكترونات التكافؤ القادر على تكوين الرابطة مع سطح العامل الحافز في عملية الإمتزاز . وتدل القياسات المغناطيسية لإمتزاز ثنائي مشيل الكبريتيد (Dimethyl Sulphide) على سطح البلاديوم بأن الإلكترونات تدخل في حزمة d للفلز مع تكوين روابط تناسقية . كما وجد ماكستد بأن البلاتين لا يتسمم بواسطة الكبريتات أو السلفونات أو السليينات أو التليرات أو الفوسفات ، ولكنه يتسمم بالكبريتيد والثايوكبريتات والتترثاينات .

ويمكن التخلص من التأثير السمي للكبريتيدات العضوية ، وذلك بتحويلها إلى سلفونات التي تمتاز بتركيب إلكتروني مشبع . كما أظهر ماكستد إمكان تحويل المادة السمية إلى مشتق غير سام . فقد وجد أنه عند هدرجة حامض الكروتونيك فإن العامل الحافز البلاتين يتسمم بوجود كميات قليلة من مركبات الكبريت مثل الستين (Cystein) والثايوفين (Thiophen) والثايونافثول (Thionaphthol) . ويمكن تحويل هذه المواد السمية إلى مشتقات غير سامة ، وذلك بإضافة قليل من عامل مؤكسد مثل البرسلفات والبرتنكستات والبركرومات والبرفوسفات .

ولقد درس ماكستد وايفانز تأثير تركيب المركب الذي يشتمل على العنصر السام على فعل العامل الحافز وذلك باستعمال سلسلة من مركبات الكبريت مثل

كبريتيد الهيدروجين وثاني كبريتيد الكربون والثايوفين والسستين وعدد من مركبات كبريتيد الألكيل والثايول والثايول الثنائي وثاني أثيل ثنائي كبريتيد . وكانت النتيجة هي :

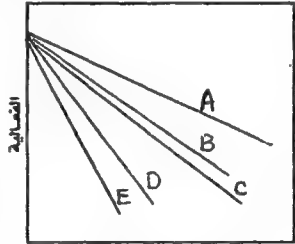
- ١ - أن التأثير السمي تجاه فعل البلاطين كعامل حافز يزداد بازدياد الوزن الجزيئي للمركب كما هو واضح في الشكل (٢٢) ، حيث يلاحظ أن التأثير السمي لكبريتيد الهيدروجين قليل بينما يكون التأثير شديداً مع السستين والثايوفين .
- ٢ - يقل التأثير السمي مع زيادة طول السلسلة في مجموعات الكبريتيدات .
- ٣ - إن وجود ذرة كبريت ثنائية في الجزيئية التي تمتلك حجماً معيناً يسبب تقليل سمية المركب إلا إذا كانت ذرتا الكبريت متجاورتين كما في ثنائي إثيل ثنائي كبريتيد . كما يتضح ذلك من الشكل (٢٣) .



المحتوى السمي - جرام مول 10^{-7}

الشكل (٢٢) تأثير طول السلسلة والتركيب على سمية مركبات الكبريت تجاه العامل الحافز البلاطين ،

- A - ثنائي إثيل ثنائي كبريتيد
- B - ثنائي إثيل الكبريتيد .
- C - ثايول البيوتيل - D - ثايول البروبيل
- E - ثنائي ثايول البروبيليد



وزن جرامي 10^7

الشكل (٢٣) تسام 0.05 جرام من العامل الحافز للبلاطين بواسطة مركبات الكبريت ،

- H₂S - A كبريت
- CS₂ - B ثايوفين
- E - سستين

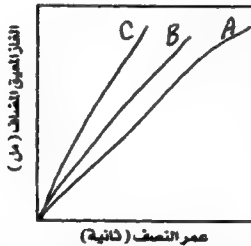
الإعاقة Retardation

يطلق مصطلح الإعاقة على انخفاض الفعل الحفزي بتأثير بعض المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل . وتحدث الإعاقة عندما يغطي سطح العامل الحافز بمقدار محسوس

من ناتج التفاعل . كما وتحدث الإعاقة من قبل مادة متفاعلة عندما تشتمل ميكانيكية التفاعل على امتزاز نوعين من الدقائق على السطح في وقت واحد وبحيث يتم إمتزاز أحد النوعين بشدة حتى تغطي دقائقه معظم سطح العامل الحافز فتمنع بذلك إمتزاز دقائق النوع الثاني .

وتظهر الإعاقة عند تفكك الأمونيا وفق الشكل (٢٤) من قبل الهيدروجين عند استخدام الحديد كعامل حافز في عملية التفكك . وتحدث الإعاقة بواسطة الهيدروجين والنروجين معا عند استخدام الأوزميوم كعامل حافز . وتنتج الإعاقة في تفكك أو أكسيد النتروز بواسطة الأوكسجين الناتج من التفكك وذلك عند استخدام عوامل حفازة مثل البلاتين الأسفنجي أو خيط البلاتين . وعند هدرجة ثنائي كبريتيد الكاربون على سطح كبريتيد النيكل كعامل مساعد فإن التفاعل يعاني إعاقة شديدة بواسطة ثنائي كبريتيد الكاربون نفسه وذلك عند وجود الهيدروجين بنسبة كبيرة في جهاز التفاعل .

وقد تكون الإعاقة مفيدة في بعض الأحيان . ففي هدرجة الاسيتوفينون إلى ستايرين (Styrene) باستخدام أو أكسيد الموليبدنوم كعامل حافز فإن استمرار تحول الهيدروكاربون إلى أثيل البنزين يخف تماماً عند بقاء بعض الكيتون غير المتحول في جهاز التفاعل .



الشكل (٢٤) تفكك الأمونيا على الأوزميوم في درجة ٢٤٠° مئوية
A - الهيدروجين المضاف . B - إشعاع نواتج التفكك . C - إشعاع النتروجين.

عامل حفز الاتساخ Fouling Catalyst :

تتكون في كثير من الأحيان بقايا هيدروكاربونية على سطح العامل الحافز نتيجة إجراء بعض التفاعلات المشتعلة على الهيدروكاربونات أو المواد العضوية عليه . ويحدث الاتساخ (Fouling) بسرعة على سطح السليكا - الألومينا والسليكا - مغنيسيا المستعملتين في تفاعل تحطيم وتكسير البترول .

وقد وجد أن سرعة تكوين فحم الكوك تتناسب عكسياً مع تركيز الكوك وفق المعادلة :

$$dc/dt = k/c \quad (4) \quad \therefore c = \sqrt{2 KT} \quad (5)$$

حيث c تركيز الكوك و K ثابت . وتناسب فعالية العامل الحافز في تفاعل التكسير عكسياً مع مقدار ما يحتويه من الكوك . ويمكن إعادة فعالية العامل الحافز بعد حرق الكوك تماماً . وأجريت دراسة شاملة للبقايا الكاربونية عند إجراء تفاعلات إزالة الهيدرجة من هيدروكاربونات مختلفة على سطح أوكسيد الكروم Cr_2O_3 . فالسايكلو هكسان خلف بقايا كاربونية تحتوى على نسب محسوسة من الهيدروجين والبارافينات والأوليفينات . أما السايكلوبنتان فقد أعطى بقايا كاربونية محسنة تقريباً . أما الألكيلات الأروماتية فقد تركت بقايا من أثيل البنزين شبيهة بالقطران . ولقد وجد أن فقدان الفعالية للعاملين الحافزين Cr_2O_3 و MoO_3 المستعملين لتحويل الهبتان إلى طولوين ينجم من تفاعل البلمرة إلى مركبات هيدروكاربونية يتم امتزازها على مراكز معينة من سطح العامل الحافز . ويمكن تخفيف حدة فقدان الفعالية وذلك بتجفيف أوكسيد الكروم بواسطة Al_2O_3 ، فتتباعد عندئذ المراكز الفعالة المجاورة لمواقع إمتزاز المركبات الهيدروكاربونية . وتمت كذلك دراسة تأثير المكونات المختلفة لغاز الفحم على هدرجة الثايوفين على سطح كبريتيد الموليبدنوم كعامل حافز . وكان من جملة المكونات الإثيلين الذى يسبب اعاققة عكسية لتفاعل الهدرجة . أما السايكلوبنتادين فإنه يسبب اتساخاً دائماً للعامل الحافز .

وهناك مواد أخرى غير البقايا الكاربونية التى تسبب اتساخ العامل الحافز . فقد وجد أن دقائق الغبار (بحجم ٠,١ مايكرون) تسبب تغطية سطح حبيبات أوكسيد

الحديد الرقيق وذلك عند وجودها في الغاز المتفاعل فتسبب عندئذ نقصاناً بالغاً في الفعل الحفزي لأوكسيد الحديد المستخدم لتحويل غاز الماء .

ويمكن في كثير من الأحيان استرجاع سطح العامل الحافز وإزالة الاتساخ منه وذلك باكسدة البقايا الكربونية . كما ويمكن إزالة الاتساخ من العامل الحافز وذلك بمعاملة بمواد كيميائية مناسبة تستطيع التفاعل مع البقايا الكربونية .

التلبد Sintering :

غالباً ما تقل المساحة السطحية للعامل الحافز نتيجة للاستعمال مما ينتج عنه فقدان غير معكوس في الفعل الحفزي . كما تحدث هذه العملية بسرعة أكبر كلما ارتفعت درجة الحرارة . ويحدث انكماش المساحة السطحية عادة نتيجة تناقص العيوب البلورية الواقعة على سطح العامل الحافز ، وكذلك من جراء حركة الذرات والأيونات الواقعة على سطح العامل الحافز إلى مواقع أكثر استقراراً وثباتاً ، وظاهرة التلبد شائعة في الرقوق الفلزية المحضرة بالتبخير .

والتلبد وإن كان يسبب تناقص المساحة السطحية للعامل الحافز فإنه يؤدي في نفس الوقت إلى زيادة ثبات واستقرار العامل الحافز . وتعتبر عملية التلبد ضرورية في دراسات الإمتزاز لغرض الحفاظ على مساحة ثابتة بالنسبة لوحدة الكتلة من ائعمى الحافز . والرقوق الفلزية المحضرة بالتبخير أكثر عرضة للتلبد من غيرها من العوامل الحفازة نظراً لضخامة مساحة السطح بالنسبة لوحدة الكتلة قياساً بالعوامل الحفازة الأخرى . ويتوقف مقدار تلبد الرقوق الفلزية بتأثيرات الحرارة على نقاط انصهارها . فالفلزات التي تمتلك نقاط إنصهار عالية أقل عرضة للتلبد من الفلزات التي تكون نقاط إنصهارها منخفضة . ولقد وجد إن رق التنجستن أقل عرضة ، بينما يعانى رق الفضة والرماس تلبداً ملحوظاً حتى في درجات الحرارة الإعتيادية .

ميكانيكية الفعل الحفزي :

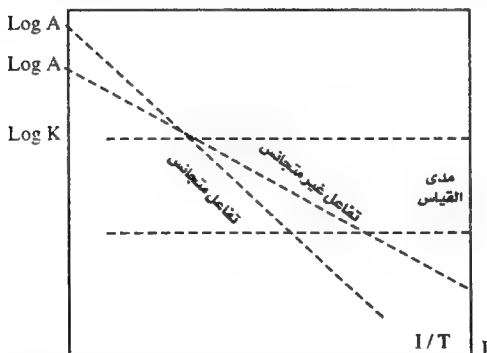
أن الوظيفة الطبيعية للعامل الحافز تتناول تقديم العمون والمساعدة من أجل حدوث تفاعل كيميائي خلال عدد من الخطوات البسيطة المتتابعة . والخطوات هذه تعتبر من المتطلبات الأساسية للدراسات المشتعلة على العامل الحافز . ويمكن استخلاص فكرة مبسطة عن دور العامل الحافز وعن ميكانيكية الفعل الحفزي من خلال مقارنة طاقات

التنشيط لبعض التفاعلات عندما تجرى بصورة متجانسة وعند وجود عامل حافز يختلف عن طور المواد المتفاعلة . والجدول (١) يتضمن المعلومات التي تضمن مثل هذه المقارنة .

الجدول (١) مقارنة طاقات التنشيط (E) بالكيلو جول للمول لتفاعلات تتم في طور متجانس وغير متجانس

التفاعل	العامل الحافز	تفاعل غير متجانس	تفاعل متجانس
$2 \text{ HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	Au	25	14
$2 \text{ N}_2 \text{ O} \longrightarrow 2 \text{ N}_2 + \text{O}_2$	Au	29	58.5
$2 \text{ N}_2 \text{ O} \longrightarrow 2 \text{ N}_2 + \text{O}_2$	Pt	32.5	58.5
$2 \text{ NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2$	W	39	أكثر من 80

ويلاحظ من المعلومات المذكورة في الجدول أن طاقة التنشيط تكون عموماً أقل في حالة وجود عامل حافز غير متجانس ، أى في التفاعل غير المتجانس (الشكل ٢٥) .



الشكل (٢٥) الفرق بين التفاعل المتجانس وغير المتجانس (أى المشتعل على عامل حافز صلب) . ويعبر $\log A_1$ ، $\log A_2$ عن لوغاريتم العامل الذي سبق المقدار الاسي (عامل التردد A) للتفاعل المتجانس وغير المتجانس على التوالي . k هو ثابت السرعة النوعي للتفاعل و T درجة الحرارة المطلقة .

ولقد أوضحنا سابقاً أن سرعة التفاعل المتجانس تتوقف على $P Z e^{-E/RT}$ باعتبار Z عدد الاصطدامات ، E طاقة التنشيط و $e^{-E/RT}$ كسر الاصطدامات التي تحدث بطاقة تساوى أو تزيد على E . أما المقدار P فإنه يعبر عن مدى الترتيب وفق نسق معين فى الجزيئات المتصادمة . وتكون قيمة P مساوية للواحد الصحيح فى التفاعلات البسيطة . وتغر الجزيئات المتصادمة عند التفاعل بحالة تصبح فيها الطاقة الكامنة أقصاها ، ويكون التركيب عندها وسطاً بين تركيب المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل . ويمكن تصور مثل هذا التركيب عند تفكك HI بالصيغة التخطيطة :



والميكانيكية التى يعمل من خلالها العامل الحافز (الصلب) على زيادة سرعة التفاعل تشتمل على :

- ١ - زيادة عدد الاصطدامات بين الجزيئات المتفاعلة ، ولهذه الزيادة أهميتها سيما فى الضغوط المنخفضة ، (أى زيادة قيمة Z) .
- ٢ - زيادة احتمال حدوث انتظام جزيئى مناسب ، وتكون هذه الخطوة مهمة عندما تكون قيمة P واطئة بالنسبة للتفاعل المتجانس (أى عند غياب العامل الحافز) .
- ٣ - تقليل طاقة التنشيط (E) ، ويحدث هذا عادة عندما تكون حرارة إمتزاز المعقد النشط (ACTivated Complex) أكبر مما للمواد المتفاعلة .

٤ - تجهيز التفاعل بمسار جديد للتفاعل . إذ يتم استقرار الدقائق الفعالة عن طريق إمتزازها على سطح العامل الحافز بحيث أن التفاعل العام يتم من خلال عدة خطوات لا تتطلب أى منها طاقة تنشيط كبيرة . ويمكن نرضيح أهمية هذه النقطة بدلالة التفاعل غير المتجانس المشتمل على تفكك HI على سطح عامل حافز صلب . أن ذرات الهيدروجين واليود الناتجة من التفكك تعاني إمتزازاً على سطح العامل الحافز ، ثم تتحد ذرات الهيدروجين المتجاورة على السطح لتكون جزيئات هيدروجين تغادر سطح العامل الحافز . وتتحد ذرات اليود المتجاورة على نفس المتوال لتكوين جزيئات يود تتحرر من سطح العامل الحافز . ويجرى تفكك جزيئتين من HI خلال أربع خطوات بدلاً من خطوة واحدة . وبالمثل ، فإن

تفكك N_2O على سطح عامل حافز يشتمل على تكوين غاز النتروجين وذرات أو كسجين تعاني الإمتزاز على السطح . وتتعد ذرات الأوكسجين المتجاورة على السطح لتكوين جزيئات أو كسجين لا تلبث أن تغادر السطح إلى الحالة الغازية .

ويشتمل مسار التفاعل غير المتجانس عموماً على الخطوات التالية :

(أ) إمتزاز إحدى المواد المتفاعلة (على الأقل) أو جميعها على سطح العامل الحافز . ويصحب الإمتزاز تفكك الجزيئات على السطح .

(ب) تفكك الجزيئية المتمزة ، أو حدوث تفاعل بين الدقائق المتمزة . وقد يحدث تفاعل بين جزيئية ، أو دقيقة متمزة مع جزيئية من الحالة الغازية .

(ج) تحرر نواتج التفاعل من سطح العامل الحافز .

أن الطرق المستخدمة في تقدير وتشخيص مسار التفاعل غير المتجانس تتناول :

١ - دراسات الإمتزاز .

٢ - حساب أو تقدير حرارة الإمتزاز .

٣ - دراسة كل خطوة من خطوات المسار على انفراد .

٤ - دراسة حركات التفاعل .

٥ - إيجاد المقدار غير الأسى (A) في معادلة سرعة التفاعل .

٦ - استعمال الدلائل النظرية (Isotopic Indicators) من أجل متابعة مسار التفاعل .

وقد نوقش موضوع الإمتزاز في الفصل الأول من هذا الكتاب ويمكن الاستفادة من دراسات الإمتزاز في الحصول على معلومات تخص توازن الإمتزاز بالنسبة لمادة متفاعلة أو ناتجة من التفاعل كدالة لدرجة الحرارة والضغط . ويمكن كذلك الحصول على معلومات تخص سرعة الإمتزاز والإبتزاز بالإضافة إلى معلومات تتعلق بحرارة الإمتزاز . وتفيد مثل هذه الدراسات في التعرف على طبيعة الدقائق التي يحتمل وجودها على سطح العامل الحافز أثناء التفاعل . كما وتفيد في معرفة ما إذا كان الإمتزاز أو الإبتزاز بمثابة الخطوة المقررة لسرعة التفاعل .

ولقد نوقش في الفصل الثاني من الكتاب موضوع حرارة الإمتزاز وتم التطرق إلى الطرق الحسابية المستخدمة لتقدير حرارة الإمتزاز . وتفيد حرارة الإمتزاز في فهم ميكانيكية التفاعل غير المتجانس . ولغرض تبين أهمية هذه الحسابات في فهم

الميكانيكية فإن يستعان بتفاعل هدرجة الإثيلين على سطح رق النيكل كعامل حافظ حيث تعاني جزيئات الإثيلين والهيدروجين إمتزازاً على السطح . فالسالبية الكهربائية للهيدروجين والكربون تبلغ 2.1 و 2.5 على التوالي . أما السالبية الكهربائية للنیکل والمحددة من دالة شغل النيكل البالغة 4.71 إلكترون فولت للذرة الواحدة فإنها تقدر بـ 1.67 . وتبلغ طاقة الرابطة Ni - Ni حوالي 16.4 كيلو / سعر للمول محسوبة من معلومات حرارة التصعيد . وتفيد هذه المعلومات في التوصل إلى :

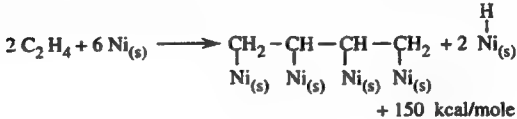
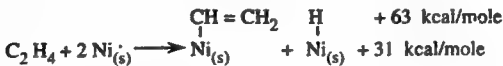
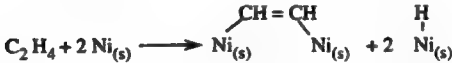
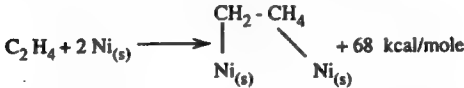
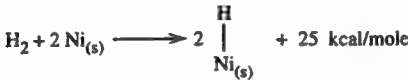
$$E_{(Ni(s) - H)} = 64.6 \text{ kcal/mole} \quad E_{(Ni(s) - H)} = 57.2 \text{ kcal/mole}$$

حيث $Ni(s)$ يشير إلى ذرة سطح النيكل . وتتوفر المعلومات التالية أيضاً :

$$E_{(C - C)} = 66.2 \text{ kcal/mole} \quad E_{(C = C)} = 112.9 \text{ kcal/mole}$$

$$E_{(C - H)} = 99.5 \text{ kcal/mole} \quad E_{(H - H)} = 104.2 \text{ kcal/mole}$$

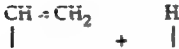
ويمكن استخدام هذه القيم في حساب حرارة الامتزاز للخطوات التالية :



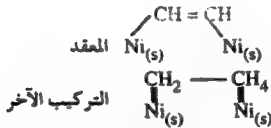
وقد توصل البحث العلمى إلى أن حرارة امتزاز الهيدروجين على النيكل تقدر بـ 3١ كيلو سعرات للمول وللأثيلين بـ 58 كيلو سعرات للمول . وعند مقارنة هذه القيم مع القيم المحسوبة آنفاً أمكن التوصل إلى ما يلى :

(١) تدل حرارة امتزاز الهيدروجين على النيكل المستحصلة بالطريقتين الحسابية والعملية على أن امتزاز الهيدروجين يتم على سطح النيكل مصحوباً بالتفكك إلى ذرات .

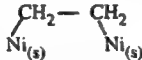
(٢) لا يحدث امتزاز الأثيلين على سطح النيكل وفق النموذج :



(٣) الغالب والاحتمال الكبير يكمن فى امتزاز الأثيلين على النيكل عن طريق اتصال جزيئية الأثيلين بنقطتين على السطح . والحسابات النظرية وحدها لا تكفى للاستدلال على حدوث امتزاز متفكك للأثيلين مع تكوين المعقد مصحوباً بذرات هيدروجين تمتاز على السطح . والمعلوم أن المعقد أعلاه يصبح أكثر استقراراً بمدى (7) كيلو سعر للمول الواحد من خلال الريزونان (الرين) مع التركيب الآخر :



وبهذه العملية ترتفع حرارة الامتزاز إلى 70 كيلو سعر للمول . والقيمة هذه قريبة من القيمة المحسوبة للتركيب :



(٤) أن بلمرة المعقد الناتج من الامتزاز إلى نواتج مشبعة ترتبط بسطح النيكل من خلال عدة روابط تعتبر عملية مصحوبة بانبعثات حرارة ، شريطة عدم حدوث توتر وإعاقة فى الروابط المتكونة .

ويمكن دراسة كل خطوة من خطوات التفاعل وبيان دورها في مجال تقدير ميكانيكية التفاعل . فإذا وجدت مادتان متفاعلتان مثل A و B فإنه لا بد من دراسة سلوك A في تماس مع جزيئات B المرتبطة بالسطح . وإن إضافة الأوكسجين إلى أحادى أو كسيد الكربون (CO) الممتز على Cu_2O تؤدي إلى حدوث تفاعل السطح الذى يسبب تكوين الكربونات وفق المعادلة :



وتعانى الكربونات المتكونة تفككاً عند إضافة CO إليها وفق المعادلة :



وتلعب حركيات التفاعل دوراً مهماً في تقدير ميكانيكيات التفاعلات غير المتجانسة . ويمكن توضيح ذلك فى الأمثلة التالية :

(أ) تفاعلات التفكك المشتملة على نوع واحد من الجزيئات :

وجد أن تفكك حامض الفورميك على الزجاج والبلاتين والروديوم وسطح فلزية أخرى هو تفاعل من الرتبة الأولى ، وأن التفاعل لا يشتمل على إعاقة من قبل المادة المتفاعلة أو نواتج التفاعل . وتدل هذه النتيجة على أن سطح هذه الفلزات تغطى بجزيئات حامض الفورميك بصورة مبعثرة ومتفرقة وأن نواتج التفكك لا تبقى مرتبطة بالسطح ، بل أنها تترك السطح عند تكونها . كما وجد أن تفكك الأمونيا على البلاتين عند 1000° مئوية يعانى إعاقة من قبل الهيدروجين الناتج من التفكك . وتناسب سرعة تفكك الأمونيا طردياً مع ضغط الأمونيا وعكسياً مع ضغط الهيدروجين المعيق . وتفسر هذه النتيجة ميل الهيدروجين الناتج من التفكك على تغطية الجزء الأعظم من سطح البلاتين ، بينما تغطى النقاط القليلة المبعثرة على سطح البلاتين بجزيئات الأمونيا وبذا تتناسب سرعة التفكك مع تركيز الأمونيا الممتز على السطح .

(ب) التفاعلات الثنائية الجزيئية :

وجد أن تفكك أوكسيد النترليك على البلاتين يتناسب مع مربع ضغط الأوكسيد وعكسياً مع ضغط الأوكسجين الناتج من التفكك . ويستدل من هذه النتيجة على أن سرعة التفاعل تعتمد على تفاعل جزيئين من أوكسيد النترليك معا وأن السطح الصالح للامتزاز يقل نتيجة لامتزاز الأوكسجين عليه .

أما بالنسبة لتفكك الايثانالدهايد فإن فعالية البلاطين والروديوم والذهب والتنجستن تكون متشابهة . ويصبح التفاعل من الرتبة الأولى في الضغوط التي تزيد على 5 ملم زئبق ، بينما يصبح التفاعل من الرتبة الثانية في الضغوط المنخفضة . ويعتقد أن اختزال رتبة التفاعل ناجم عن حدوث التفاعل بين ذرة ممترزة ، أو بين ذريفة جزئية ممترزة ، وجزئية حرة من الحالة الغازية . وعندما يتشبع السطح بالدقائق الممتزة عند تزايد الضغط فإن عدد الاصطدامات يتناسب عندئذ مع الضغط .

(ج) حساب العامل غير الأسى فى معادلة السرعة :

يبلغ عدد الجزئيات الغازية التى تصطدم بالسطح المتر المربع الواحد من أى سطح $\frac{1}{2} (2 \pi RTM)^{1/2} NP$ ، حيث N عدد أفوجادرو و P ضغط الغاز (بالداين على السنتيمتر المربع) و R ثابت الغاز و T درجة الحرارة المطلقة ، M الوزن الجزيئى . وتوقف سرعة التفاعل على المقدار المعبر عن عدد الاصطدامات مع وحدة السطح والمقدار الأسى $e^{-E/RT}$ فى معادلة سرعة التفاعل . وقد وجد أن سرعة التفاعل بالنسبة لتفكك الايثانالدهيد تكون عملياً أكبر بـ 10^4 مرة من السرعة المحسوبة من عدد الاصطدامات والمقدار الأسى فى معادلة السرعة :

$$\text{السرعة} = \frac{N}{\sqrt{(2 \pi RTM)}} e^{-E/RT} \quad (6)$$

وتفسر هذه النتيجة على أن الاصطدامات التى تحدث عند التفكك غير مرنة وتتخللها فترات تقدر كل منها بـ 10^4 بقدر الاهتزاز الجزيئى .

كما وجد أن سرعة تفكك أكسيد النترك على سلك الذهب تخضع للعلاقة (6) أعلاه ، وعلى هذا فإن كل جزئية من أكسيد النترك التى تصطدم بالسلك تكتسب منه طاقة تزيد على المقدار E اللازم لتفكك ، فتكون قادرة عندئذ على التفكك لتكوين النتروجين مع ذرة أو كسجين التى تعانى امتزازاً على سطح السلك .

حركيات تفاعل السطح : Kinetics of Surface Reaction

(أ) تفاعل آحادى الجزيئية : Unimolecular Reaction

تتوقف سرعة تفاعل آحادى الجزيئية كتفاعل المادة A عند ثبوت درجة الحرارة على كسر سطح العامل الحافز الذى يغطى بالمادة المتفاعلة A . فإذا رمز لهذا الكسر بـ

θ فإن هذا المقدار يرتبط بضغط A في الحالة الغازية ، أى P ، وعليه واعتماداً على
ايزوثيرم لنجمائير يكون :

$$-\frac{dP_A}{dt} = k\theta_A = \frac{kb_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (7)$$

فيكون التفاعل وفق هذه المعادلة من الرتبة الأولى في الضغوط المنخفضة ومن الرتبة
صفر (Zero-Order) عند الضغوط التي تصل فيها قيمة θ إلى القيمة القصوى .
ونكون مرتبة التفاعل كسرية (Fractional Order) بين هذين الحدين من ضغط المادة
التفاعلة . ولما كان b_A يعبر عن ثابت الإتران ، ينتج أن :

$$b_A = \exp(-\Delta G_{a,A}/RT) \quad (8)$$

$$= \exp(-\Delta S_{a,A}/R) \exp(-\Delta H_{a,A}/RT) \quad (9)$$

والدوال الثيرموديناميكية في المعادلتين تعود للمادة التفاعلة A . وعندما
يكون التفاعل من الرتبة الأولى تصبح سرعة التفاعل :

$$-\frac{dP_A}{dT} = kb_A P_A \quad (10)$$

ويكون ثابت السرعة النوعى للتفاعل k_1 (حيث $k_1 = kb_A$) كما فى :

$$k_1 = A_y \exp(-E_y/RT) = kb_A = A_z \exp(-\Delta S_{a,A}/R) \exp(-E_z/RT) \exp(-\Delta H_{a,A}/RT) \quad (11)$$

حيث A_y و A_z عاملا التردد (Frequency Factors)

و E_y و E_z تعبران عن طاقة التنشيط الظاهرية والحقيقية على التوالي ، ولهذا فإن :

$$E_y = A_z + \Delta H_{a,A} \quad (12)$$

ومنها يلاحظ أن طاقة التنشيط الظاهرية (E_y Apparent Activation Enetgy)

تختلف عن طاقة التنشيط الحقيقية (E_z True Activation Enetgy) بمقدار يساوى

حرارة الامتزاز $\Delta H_{a,A}$. فإذا اختصرت ظروف التفاعل بحيث يكون $\theta_A = 1$ وأن

الابتزاز معدوم فى عملية الامتزاز فيكون $E_z = A_y$. وتتعدد الحالة كثيراً عندما تعتمد

حرارة الامتزاز على قيم θ_A .

وقد يكون ناتج الامتزاز مادة شديدة الامتزاز على سطح العامل الحافز كالمادة X فإن كسر السطح الذى يغطى بالناتج X (ويعبر عنه بـ θ_x) سيزداد أثناء التفاعل . ويكون جزء السطح غير المغطى بالناتج X هو $(1 - \theta_x)$ ويكون هذا الجزء جاهزاً لامتزاز المادة A ، وعليه يكون :

$$- \frac{dP_A}{dt} = k\theta_A = \frac{k b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_x P_x} \quad (13)$$

وعندما يكون $b_x > b_A$ ، أو عندما يكون $P_x > P_A$ يصبح بالإمكان إهمال $b_A P_A$ من مقام المعادلة (13) قياساً بالمقدار $(1 + b_x P_x)$.

(ب) تفاعل ثنائى الجزيئية ، Bimolecular Reaction

ويشتمل التفاعل فى هذه الحالة على جزيئتين ثنائيات امتزازاً بجوار بعضهما البعض على سطح العامل الحافز . ويحدث تفاعل بين الجزيئتين المتزازتين مكونتين ناتج التفاعل الذى يترك السطح . ويعبر عن كسر السطح المغطى بجزيئات A بـ θ_A حيث :

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (14)$$

وتتناسب سرعة التفاعل مع حاصل ضرب θ_A و θ_B كما فى :

$$- \frac{dP_A}{dt} = k\theta_A \theta_B = \frac{k b_A b_B P_A P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2} \quad (15)$$

وعندما يبقى P_A أو P_B ثابتاً بحيث يتغير ضغط أحد الغازين فإن سرعة التفاعل تصل حداً الأقصى عندما يصبح $b_B P_B = b_A P_A$.

وإذا كانت المادتان التفاعلتان A و B ضعيفتى الامتزاز فإنه يصبح بالإمكان إهمال المقام فى المعادلة (15) ليستحصل عندئذ على :

$$- \frac{dP_A}{dt} = k b_A b_B P_A P_B = k' P_A P_B \quad (16)$$

حيث $k' = k b_A b_B$ ، ولاحظ أن سرعة التفاعل تتناسب مع ضغطى الغازين المتفاعلين . وعندما تكون المادة A فقط ضعيفة الامتزاز تصبح سرعة التفاعل كما فى :

$$- \frac{dP_A}{dt} = \frac{k b_A b_B P_A P_B}{(1 + b_B P_B)^2} \quad (17)$$

وعندها تتناسب سرعة التفاعل طردياً مع ضغط الغاز وقد تسبب المادة B اعاقا لسيارة التفاعل عند ازدياد ضغطها قياساً بضغط المادة A . وعندما تكون المادة B قوية الامتزاز يمكن كتابة :

$$-\frac{dP_A}{dt} = \frac{k_b P_A}{b_B P_B} \quad (18)$$

والدور المعيق لجزيئات المادة B واضح في المعادلة (18) لأن هذه الجزيئات ستغطي غالبية سطح العامل الحافز وأن المواقع المبعثرة الباقية فقط ستكون جاهزة لاستقبال جزيئات A التي تعاني امتزازاً ضعيفاً عليها .

(ج) العوامل الحركية وتركيب العامل الحافز :

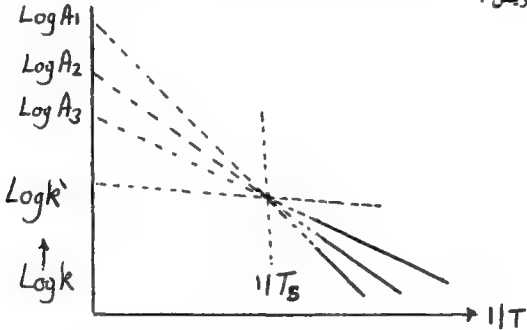
درست تفاعلات كيميائية مختلفة على العديد من العوامل الحفازة لغرض معرفة تأثير التركيب الألكتروني والتركيب الهندسي للعوامل الحفازة في الفعل الحفزي وفي مسيرة التفاعلات . وقد درست تغيرات الفعل الحفزي في سلسلة من الغلظات المستخدمة كمعامل حفازة في تفاعل كيميائي معين . واستخدمت كذلك سلسلة من السبائك في دراسة مماثلة . كما وكان بالإمكان دراسة تفاعل كيميائي على فلز معين عند ظروف تركيبيّة مختلفة . والنتائج المستخلصة من هذه الدراسات تدل على أن تغيرات الفعل الحفزي تنجم عن تغيرات طاقة التنشيط E أو من تغيرات العامل السابق للمقدار الأسى ، أى المقدار A في معادلة السرعة ، أو من تغيرات E و A معا . وتقاس الفاعلية بدلالة ثابت السرعة النوعي للتفاعل (k) أو بكفاءة أقل بدلالة سرعة التفاعل عند ضغط جزئي ثابت . ويزداد مقدار عدم الدقة عند استخدام السرعة بدلة من ثابت السرعة النوعي بسبب التغير الذي يحصل أحياناً في مرتبة التفاعل عند تغير درجة الحرارة .

أن العلاقة التي تربط E بـ A بالنسبة لتفاعل معين على سلسلة مترابطة من العوامل الحفازة هي :

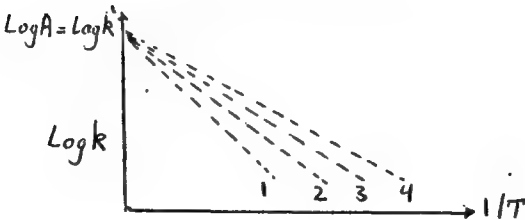
$$\log A = mE + c \quad (19)$$

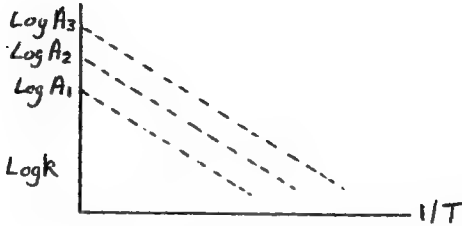
وتدعى هذه العلاقة بتأثير التعويض (Compensation Effect) أو بقاعدة ثيتا (Theta Rule) . والاسم الأول أكثر دلالة لأن الزيادة في قيمة E عند ثبوت log A تدل على سرعة أقل للتفاعل ، بينما الزيادة في قيمة log A عند ثبوت قيمة E تشير إلى سرعة أعلى . أما الزيادة أو النقصان الذي يحصل في E و log A في آن واحد ينتج

عنهما التعويض . وعندما يحدث مثل هذا التعويض فإنه يصبح بالإمكان إحداث تغيرات محسوسة في E و $\log A$ في سلسلة من العوامل الحفازة دون حدوث تغير محسوس في الفعل الحفزي . وتحدث تغيرات محسوسة في الفعالية عند انعدام تأثير التعويض ، أى عندما تتغير قيم E وحدها أو قيم $\log A$ وحدها والمقدار c في المعادلة (12) ثابت . وعند وجود تأثير التعويض المعبر عنه بالمعادلة (19) فإنه لا بد من وجود درجة حرارة متميزة مثل T_s التي تتساوى عندها كافة سرع التفاعل كما في الشكل (25) . ولا بد من الأخذ بنظر الاعتبار ثلاث حالات أخرى معبر عنها في الشكل (26) التي لا تشتمل على تأثير التعويض . والجدول (2) يلخص حالات التعويض وغير التعويض .



الشكل (٢٥) تأثير التعويض في حركية تفاعل فيبر متجانس يرسم لوفاريتم ثابت السرعة ($\log k$) مقابل مقلوب الدرجة الحرارية المطلقة ($1/T$). تمثل T_s الدرجة الحرارية التي تتساوى عندها السرعة .





الشكل (٣٦) يمثل عدم وجود تأثير تعويض حيث يلاحظ تصغير قيم $\log A$ وثبات قيمة E .

الجدول (٢)

العلاقة بين E و $\log A$ حيث E طاقة تنشيط التفاعل و A عامل التردد

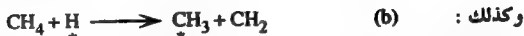
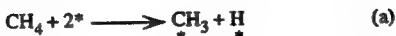
الحالة	المقدار المتغير في معادلة التعويض	المقدار الثابت في معادلة التعويض	$T_s \left(\frac{1}{T_s} \right)$
تعويض اعتيادي	$\log A, E$ معاً	-	$0 < T_s < \infty$ $0 < (1/T_s)$
لا يوجد تعويض	E فقط	$\log A$	∞ 0
مضاد التعويض	$\log A, E$ معاً	-	سالب خيالي
لا يوجد تعويض	$\log A$ فقط	E	صفر أو خيالي

تفاعلات تشتمل على الامتزاز والفضل الحفزي :

أولاً - تفاعلات تبادل الهيدروكربونات المشبعة مع الديوتيريوم :

الهيدروكربونات المشبعة (Saturated Hydrocarbons) تشتمل على الكيثرانات في روابط من نوع سيجما (σ) ، ولذا فإن امتزاز هذه الهيدروكربونات على أسطح المواد الصلبة لابد أن يكون مصحوباً بالتفكك . والهيدروكربونات التي تضم أكثر من ذرة كربون فإنها تعالَى امتزازاً على الأسطح مصحوباً بانكسار أما الروابط بين الكربون والهيدروجين أو بين ذرتي كربون متجاورتين ، وقد تحدث الحالتان معاً .

عرفت ميكانيكيتان لامتزاز الهيدروكربونات يمكن توضيحها بالاستعانة بامتزاز الميثان :



والميكانيكية (b) تتطلب ذرات هيدروجين متمزة على السطح . وتولد مثل هذه الذرات المتمزة من الامتزاز وفق الميكانيكية (a) التي تشتمل على امتزاز الميثان على سطح نظيف خال من الدقائق المتمزة . وقد تنتج ذرات الهيدروجين المتمزة اللازمة للميكانيكية (b) من امتزاز الهيدروجين الجزيئي فى حالة توفره فى الحالة الغازية . وعندما يشتمل الهيدروكربون المشبع على نوعين أو أكثر من رابطة الكربون إلى الهيدروجين فإن السؤال الذى يتبادر إلى الذهن هو : أى من هذه الروابط سيتعرض إلى الانكسار فى عملية الامتزاز . والواقع أن الإجابة على هذا السؤال ليست سهلة . فالرابطة بين الكربون الثانوى إلى الهيدروجين أكثر استعداداً للانكسار عند امتزاز البروبان على السطح من الكربون الأولى ، كما وأن الامتزاز المصحوب بتفكك الرابطة الأولية ممكن أيضاً ، وفيما يلى بعض الأمثلة على امتزاز الإيثان والبروبان وتراكيب الحالة المتمزة .

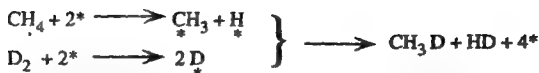
الهيدروكربون	تركيب الحالة المتمزة	الاسم
C_2H_6	$\text{CH}_3 - \underset{*}{\text{CH}_2}$	الامتزاز الأحادى للإيثان
C_2H_6	$\text{CH}_3 - \underset{**}{\text{C}}\text{H}$	الامتزاز الثنائى للإيثان (1,1)
C_3H_8	$\text{CH}_3 - \underset{*}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	الامتزاز الأحادى للبروبان (2)

وهناك بعض الشك فيما إذا كان شق الهيدروكربون المتكون عند امتزاز الإيثان أول الأمر هو شق الإيثيل ، وإن بإمكان مثل هذا الشق فقدان هيدروجين آخر لتكوين الإيثان على موقعين (1,2) ، أى لتكوين إيثيلين متمز ، على السطح الفلزية حتى فى درجات الحرارة التى تقل عن تلك التى يقترب فيها الثبات الثيرموديناميكى للإيثيلين إلى ثبات الإيثان وعلى أى حال ، فإن الامتزاز المصحوب بالتفكك على بعض الفلزات كالتنجستن والنيكل سيستمر حتى يتكون الميثان فى نهاية الأمر كما فى :

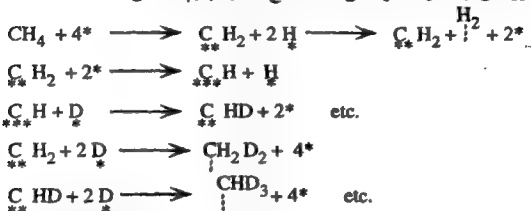


امتزاز وتفكك الميثان والإيثان على سلسلة من الرقوق الفلزية وكان الإيثان دوماً أكثر قدرة واستعداد على الامتزاز من الميثان . وكان الامتزاز على رقوق الفلزات Ti ، Ta ، Cr ، Mo ، W ، Rh و Pd قليلاً ، وإن تزايد الامتزاز مع ارتفاع درجة الحرارة كان قليلاً أيضاً . والتنجست أبدى قدرة أكبر على الامتزاز ، ولكن مقدار الامتزاز كان أقل بكثير من المقدار اللازم لتغطية كل السطح ، وتدل هذه النتيجة على التناقص السريع لحرارة الامتزاز ، وعلى التزايد الكبير لطاقة التنشيط ، مع زيادة تغطية السطح بالمادة الممتزة . والتنجست يمتاز الميثان بسرعة في درجة الصفر المئوي ، ولكن تفكك الغاز على سطح الفلز لا يتم إلا في درجات الحرارة التي تزيد على 60 مئوية . أما الامتزاز المصحوب بالتفكك على رقوق الحديد والنيكل فإنه يصبح ملحوظاً فقط في درجات الحرارة التي تزيد على 170 و 140 مئوية على التوالي . ويتم امتزاز الإيثان على التنجست والنيكل في درجة الصفر المئوي مع حدوث بعض التفكك ، أما على سطح الحديد فإن امتزاز الإيثان يصبح محسوساً في درجات الحرارة التي تزيد على 77 مئوية ، ومع ذلك فإن مقدار التفكك يكون ضئيلاً . إن فعالية الامتزاز العالية للإيثان تعزى بصورة جزئية إلى طاقة تفكك رابطة الكربون مع الهيدروجين التي تقل بحوالي (5) كيلو سعرات للمول الواحد عما في الميثان . والفعالية العالية للفلز التنجست في امتزاز الهيدروكربونات موازية عموماً مع فعالية العنصر لامتزاز الغازات الأخرى . أما التناقص السريع لحرارة الامتزاز على التنجست فإنه ينجم عن وجود إعاقة تركيبية في عملية الامتزاز على المواقع المجاورة لتلك التي تغطي بالغاز أول الأمر . أما الخطوة المقررة لسرعة تفكك الهيدروكربون على سطح الفلز فإنها لابد أن تشمل على تفكك شق الهيدروكربون المتكون على السطح أول الأمر . وقد وجد أن طاقة تنشيط الامتزاز المصحوب بالتفكك على رقوق التنجست والنيكل تبلغ 16 ، 19.5 كيلو سعر للمول على التوالي في حين كانت قيمة عامل التردد (Frequency Factor) للفلزين في حدود 5×10^{21} جزيئة على السنتيمتر المربع في الثانية . وكانت طاقة تنشيط امتزاز الإيثان على مسحوق الحديد 20 كيلو / سعر للمول وعلى مسحوق الحديد المرقى K_2O في حدود 25 كيلو سعر للمول . وأدت زيادة كمية K_2O في مسحوق الحديد إلى زيادة قدرة الفلز على أداء تفاعل إزالة الهيدروجين من الهيدروكربون وزيادة معدل عدد ذرات الهيدروجين الباقية على السطح مع الهيدروكربون للمتز .

ولقد درست تفاعلات تبادل الهيدروكربونات الممتزة على الرقوق الفلزية مع الديوتيريوم الجزيئي المضاف من الحالة الغازية ، واقترحت الميكانيكية التالية لتكوين الناتج الأولي للتبادل CH_3D :



أما النواتج الأخرى لتفاعل التبادل فإنها تتكون من خلال عمليات تبادل مضاعفة تشتمل في الغالب على شق الميثيلين (Methylene Radical) التي تضم ذرات هيدروجين لها قدرة كبيرة على التبادل مع الديوتيريوم كما في :



وتسبب زيادة نسبة ضغط الديوتيريوم إلى ضغط الميثان زيادة في كمية CD_4 الناتج قياساً بكميات CHD_3 و CH_2D_2 وذلك بسبب زيادة فرصة تكوين ذرات هيدروجين متمزة على السطح. وتدل نتائج حركات تفاعل التبادل على أن عملية التبادل تجري على فلز التنجست بطاقة تنشيط وعامل تردد منخفض قياساً بالفلزات الأخرى. ويحدث تفاعل التبادل للإيثان بدرجة حرارة تقل بحوالى 40° عن الميثان. ويبين الجدول التالي قيم طاقة التنشيط وعامل التردد بالنسبة لتفاعل تبادل الإيثان مع الديوتيريوم على مجموعة من الرقوق الفلزية .

الفلز	المدى الحراري ($^\circ\text{C}$)	طاقة التنشيط (كيلو/سعر للمول)	log A	log (rate) at 150°C
W	- 80 - (- 29)	8.2	23.7	19.5
Mo	- 50 - 0	7.0	21.5	17.9
Ta	- 44 - 0	7.8	21.9	17.8
Zr	158 - 192	15.4	23.5	15.6
Cr	149 - 512	23.4	23.4	16.2
V	102 - 260	20.7	26.8	16.1
Ni	162 - 195	18.0	23.8	14.5
Pt	134 - 192	12.5	22.3	15.9
Pd	145 - 207	21.4	25.8	14.8
Rh	0 - 70	11.7	24.0	18.0

حيث A عامل التردد ويعبر عنه بعدد الجزئيات في السنتيمتر المربع في الثانية ويلاحظ من معلومات هذا الجدول أن طاقات التنشيط لتفاعل التبادل منخفض على رقوق فلزات Ta و Mo ، W لأن طاقات تنشيط الامتزاز على هذه الفلزات هي الأخرى منخفض ، والفلزات الثلاثة هذه تمتاز بتركيب مكعب مركزي الجسم . ويبين الجدول التالي النواتج المختلفة لتفاعل تبادل الإيثان مع الديوتيريوم على مجموعة من الفلزات .

النسبة المئوية لمكونات ناتج التبادل						
C ₄ D ₆	C ₂ HD ₅	C ₂ H ₂ D ₄	C ₂ H ₃ D ₃	C ₂ H ₄ D ₂	C ₂ H ₅ D	الفلز
0.6	0.9	2.0	5.2	12.2	79.1	W
0.0	0.0	0.7	3.0	14.1	82.2	Mo
0.0	0.0	0.6	13.1	15.0	81.3	Ta
14.1	7.0	4.3	5.1	17.1	52.4	Zr
15.0	7.2	6.0	6.6	18.0	47.2	Cr
16.2	7.5	5.1	5.7	19.2	46.3	V
30.3	10.1	5.1	4.0	10.1	40.4	Ni
25.5	15.3	10.2	12.2	17.3	19.4	Pt
51.5	18.8	10.9	7.9	5.9	5.0	Pd
63.8	17.1	7.1	4.3	2.9	4.8	Rh
63.2	21.0	10.5	5.3	-	-	Co

يتبادل البروبان مع الديوتيريوم بقدرة وكفاءة أعلى من الميثان والإيثان على السطوح المختلفة . وقد وجد أن طاقة تنشيط تفاعل تبادل البروبان مع الديوتيريوم على العامل الحافز النيكل في حدود (19) كيلو سعر للمول ، كما وكانت سرعة التفاعل كما في العلاقة :

$$\text{Rate} = k [\text{C}_3\text{H}_8]^{0.62} [\text{D}_2]^{-0.76}$$

أى أن زيادة ضغط الديوتيريوم يسبب نقصاناً في سرعة تفاعل التبادل . ويبين الجدول التالي النتائج المستحصلة لحركيات تفاعل تبادل البروبان مع الديوتيريوم على رقوق أربعة فلزات :

الفلز	المدى الحراري (°C)	طاقة التنشيط (كيلو/سعر للمول)	log·A	log (rate) at 20°C
W	- 82 - (- 24)	9.0	21.7	14.1
Rh	- 25 - (- 16)	13.3	25.0	13.5
Ni	- 47 - 0	1.4	21.7	12.7
Pd	146 - 185	23.7	26.0	5.6

وقد عبر عن كل من A والسرعة بدلالة عدد الجزيئات في السنتيمتر المربع في الثانية الواحدة . كما وإن ميكانيكية تفاعل التبادل مشابهة لما في الإيثان مع وجود فارق واحد هو وجود حالتين مختلفتين لشق البروبيل الممتاز . ويبين الجدول التالي النتائج المختلفة لتفاعل التبادل مع البروبان على رقي فلزي Rh ، Pd .

تركيب مكونات التبادل									
درجة الحرارة	الفلز	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆	d ₇	d ₈
- 24°C	Rh	6.0	7.5	10.0	7.5	5.0	13.3	23.1	27.6
146	Pd	1.0	0.6	0.4	1.0	1.0	3.5	12.5	805
185	Pd	-	1.0	1.5	<0.7	1.0	4	12	81

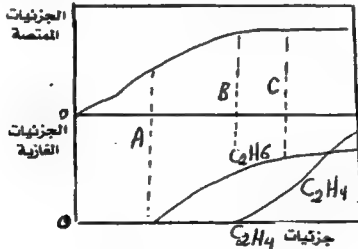
ويتبادل البيوتان مع الديوتيريوم على شريط البلاتين المبلق بطاقة تنشيط تقل مع ارتفاع درجة الحرارة من 26 إلى 95 مئوية .

والسايكلوبنتان (Cyclopentane) يعاني امتزازا على السطوح الفلزية على هيئة شق السايكلوبنتيل (Cyclopentyl Radical) ، ويحدث التبادل مع الديوتيريوم عندئذ بميكانيكية مشابهة لما في الإيثان ، وأن نقطة اتصال الشق بالسطح تساعد على حركة الحلقة . ويمكن مبادلة خمس من ذرات الهيدروجين في جذر السايكلوبنتيل بذرات الديوتيريوم وفق الخطوات الآتية : -

ويحتاج تبادل بقية ذرات الهيدروجين في جذر السايكلوبنتيل إلى طاقة تنشيط أعلى بحوالي 8 كيلو سعرات للمول . ويجري تفاعل التبادل بالنسبة للسايكلوهيكسان بأسلوب مشابه لتبادل السايكلوبنتان . وقد وجد أن رتبة التفاعل بالنسبة للسايكلوهيكسان على فلزي Mo و Pd تكون (1.0) و (0.9) على التوالي ، أما بالنسبة للديوتيريوم فتكون الرتبة (0.6 -) و (1.0 -) على التوالي . وقد أظهر التنجستن والمولبدنيوم فعالية أكبر في امتزاز السايكلوهيكسان وفي تفاعل التبادل مع الديوتيريوم .

ثانياً : هدرجة الاولييفينات ، Hydrogenation of Olefins

هناك دراسات كثيرة تخص امتزاز الاثيلين على الرقوق الفلزية وعلى المساحيق والمواد الصلبة المختلفة . فالإثيلين يعاني امتزازاً سريعاً على رق النيكل ويختفى الغاز المضاف من الحالة الغازية تاركاً ضغطاً صغيراً في حدود 10^{-3} تور ، وهذا واضح في الشكل (27) لغاية بلوغ الحد A . إن كمية الامتزاز المناظرة لهذا الحد تقدر بحوالي 25% من الطبقة الجزيئية الكاملة . والإضافات التالية للإثيلين المضاف تعرضت إلى الاختفاء التام ولكن العملية كانت مصحوبة بانبعثات غاز الإيثان . والمرحلة التي استمر فيها انبعثات الإيثان عقب امتزاز الاثيلين محصورة في المدى من A إلى B في الشكل (27) . وامتزاز الاثيلين عقب تجاوز الحد B ولغاية بلوغ الحد C كان يتم بسرعة بحيث أن امتزاز جزيئة الاثيلين كان مصحوباً بامتزاز جزيئة إيثان . وأصبح امتزاز الاثيلين على رق النيكل بطيئاً جداً عقب تجاوز الحد C .

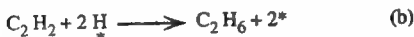


الشكل (٢٧) الامتزاز الكيميائي على رقوق النيكل

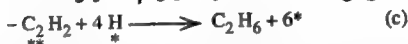
وافترض أن امتزاز الاثيلين يتم على سطح الفلزات مصحوباً بالتفكك وفق الميكانيكية :



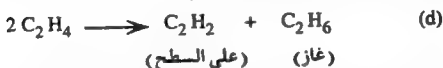
ويعتبر معقد السطح C_2H_2 المتكون بقية استيلينية ، وهذا التفاعل كان يجري فى المراحل الأولى من الامتزاز لغاية بلوغ الحد A . والتفاعل الذى كان يتم عقب تجاوز الحد A يشتمل أما على تفاعل الاثيلين من الحالة الغازية مع الهيدروجين المتمز على السطح كما فى :-



أو تفاعل معقد السطح مع الهيدروجين المتمز لتكوين الإيثان وفق المعادلة :

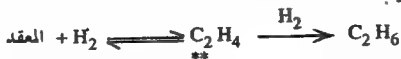


وبذا تتحرر مواقع امتزاز تستعمل فى امتزاز كميات أخرى من الاثيلين . وقد وجد أن التفاعل (b) يجرى بسرعة كبيرة والتفاعل (c) ببطء شديد على رقوق النيكل . والتفاعل من نوع (c) كان ملحوظاً عند استبدال النيكل بالبلاديوم . والعملية التى حدثت عند بلوغ النقطة B تشتمل على :-



وتدعى الخطوة (d) بتفاعل الهدرجة الذاتية (Self Hydrogenation Reaction). ولا تحدث مثل هذه الخطوة عند امتزاز الاثيلين على رق النيكل فى درجة (-78) مئوية . كما وأن مثل هذه الخطوة تكون صغيرة على البلاديوم فى مثل هذه الدرجة الحرارية حيث يبقى معظم الاثيلين المتمز على ارتباط بالسطح بدون تفكك ، ولكن مع انكسار الرابطة باى (π) وتكوين رابطتين للكربون مع ذرتي فلز كما هو ظاهر فى الشكل (28) .

ويمكن للسطح المغطى بالبقايا الاستيلينية (المعقدات) الناتجة من امتزاز وتفكك الاثيلين على السطوح الفلزية أن تتفاعل مع الهيدروجين المضاف لتكوين الايثان وفق المعادلة :-



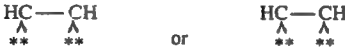
وقد لوحظ مثل هذا التفاعل على رقوق البلاديوم في درجة الصفر المئوي ، كما
زلوحظ ببطء أشد على النيكل في درجة الحرارة الاعتيادية . وتبدى البقايا الاستيلينية
استعداداً للتبلمر وتكوين هيدروكربونات مبلمرة كما فى :-



أو بموجب المعادلة :-



وتدل المعلومات المتوفرة بأن امتزاز الاثيلين على سطوح المواد الصلبة يتم بإحدى
أو كلتا الصيغتين التاليتين :



الشكل (٧٨) امتزاز الاثيلين على المستوى البلورى للنيكل

(a) شكل عند النظر إلى السطح من الأعلى .

(b) شكل جانبي لذرات النيكل وهي تمتز الاثيلين .

ويتم امتزاز الأوليفينات الأخرى على نفس النوال . فالأوليفين $R_a HC = CHR_b$ يعاني امتزازاً على السطوح بالشكل التالي :



ويمكن لمعقدات السطح الناجمة عن امتزاز الأوليفينات المساهمة في تفاعل التبادل مع الديوتيريوم لتكوين نواتج تحتوى على نسب مختلفة من الديوتيريوم ، فإذا أضيف الديوتيريوم D_2 إلى السطح المغطى بالأوليفين الممتز فإنه يعاني امتزازاً على السطح :



ويساهم الديوتيريوم الممتز فى أحداث نوعين من العمليات :

(أ) إضافة ذرة ديوتيريوم واحدة إلى الأوليفين الممتز وتكوين شق الالكيل الممتز الذى يمثل حالة الهدرجة الذاتية .

(ب) إضافة ذرتى ديوتيريوم إلى الأوليفين الممتز وتكوين بارافينات تشتمل على ذرات ديوتيريوم التى سرعان ما تنطلق إلى الحالة الغازية . وتدعى هذه الإضافة بميكانيكية الإضافة المباشرة Direct Addition Mechanism .

وتعتبر المعادلات التالية عن نوعى الإضافة المذكورتين فى (أ) و (ب) :



وكذلك :

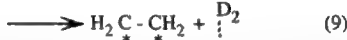
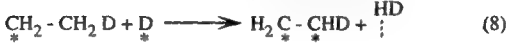


وتكتب هذه العلاقات أيضاً بالشكل التالى :



ولابد من دراسة هذه الخطوات بالنسبة لتفاعلات تبادل الاثيلين مع الديوتيريوم ، والاحتمالات المتوقعة كثيرة منها :

(١) الاحتمال الأول : ويشتمل على امكان حدوث معكوس الخطوات (1) ، (2) ، (4) ، (5) كما في :

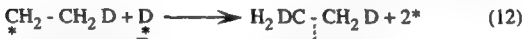


(٢) الاحتمال الثاني : ويشتمل على تحول الجذور المتمزة نفسها إلى إيثان ديوتيري (Deuterated ethane) متمز على السطح وفق العلاقة :

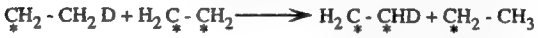


وهذا الاحتمال صغير في حالة تبادل الاثيلين مع الديوتيريوم .

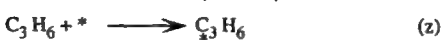
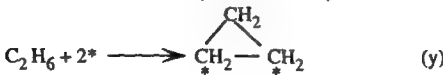
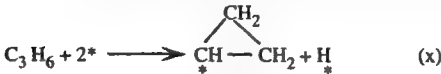
(٣) الاحتمال الثالث : قد يحدث تفاعل بين شق الاثيل المتمز مع ذرة أو جزيئة ديوتيريوم متمزة لتكوين الإيثان .



(٤) والاحتمال الرابع : يشتمل على التفاعل :

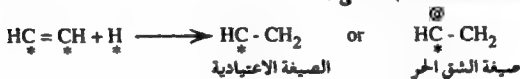


والسايكلوبرومان يعاني امتزازاً قوياً على السطوح الفلزية في درجات الحرارة الاعتيادية . وهناك ثلاثة احتمالات لصيغة الدقيقة المتمزة على السطح :

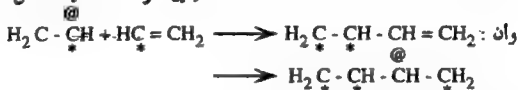
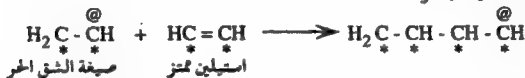


والعلامات المتوفرة تدل على حدوث الامتزاز بنسبة كبيرة وفق الصيغة (z) مع حدوث الخطوة (x) بنسبة صغيرة ، أما الخطوة (y) فإنها نادرة الحدوث . وتتفق هذه النتائج مع مخدوية تفاعل التبادل الذي يحدث بين السايكلوبروبان الممتز والديوتيريوم :

الاستيلين . ويلعب شق الفنبل المتمز دوراً في عملية البلمرة (Absorbed Vinyl Radical) . ويمكن لهذا الشق الوجود بصيغتين : الصيغة الاعتيادية وبصيغة الشق الحر (Free Radicel state) كما في :

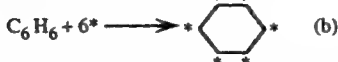


ويعتمد توافر صيغة معينة من الصيغتين على الرابطة التي ستعاني الانكسار بعد الهجوم من قبل ذرة الهيدروجين ، هل ستكون رابطة الكربون إلى ذرة السطح (ذو فلز مثلاً) أم رابطة باى . أن صيغة الشق الحر تساعد على إثارة عملية البلمرة الفنييلة (Vinyl polymerization) والتي تكون فيها جزيئات الاستيلين المتمزة الوحدات الأولية الأحادية للبلمرة :



رابعاً - هدرجة المركبات الأروماتية :

أن دراسات الامتزاز للمركبات الأروماتية قليلة قياساً بتلك التي تخص المركبات الأليفاتية . والتفق عليه أن امتزاز المركبات الأروماتية على السطوح يكون مصحوباً بفقدان هذه المركبات لطاقت رنينها (Resonance Energies) . ولوحظت صيغتان لامتزاز البنزين على السطوح الفلزية كما في :

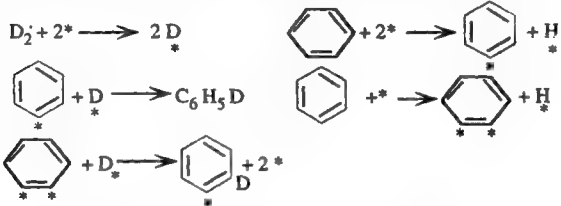


وكان امتزاز البنزين على رقوق فلزات النيكل والبلاتين والحديد مصحوباً بإنبعاث الهيدروجين . كما ولوحظ حدوث تفاعل التبادل مع الديوتيريوم على هذه السطوح الفلزية . والامتزاز كما في الصيغة (b) تصاحبه صعوبات تركيبية وهندسية

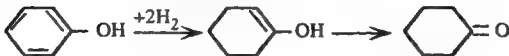
نظراً لحاجة الجزئية الممتازة إلى ستة مواقع متجاورة وعلى أبعاد معينة . ولا تتوفر مثل هذه المواقع الصالحة لامتزاز البنزين وفق الصيغة (b) إلا على بعض المستويات البلورية .
زتل نتائج تفاعل التبادل بين البنزين والمثز والديوتيريوم على تكوين نواتج ديوتيرية مختلفة كما في :

الفلز	درجة الحرارة المئوية	النسبة المئوية للتراكيب					
		CD ₆	C ₆ HD ₅	C ₆ H ₂ D ₄	C ₆ H ₃ D ₃	C ₆ H ₄ D ₂	C ₆ H ₅ D
Fd	29.5	6.1	3.5	3.8	7.1	17.7	61.8
Pt	43.3	2.3	2.0	2.3	2.8	13.0	77.6
Ag	373	3.7	2.5	2.1	3.5	17.0	71.2

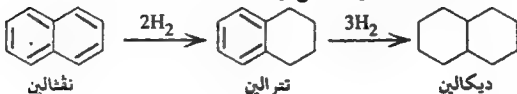
، لاحظ في هذه النتائج أن نواتج التبادل المشتملة على عدد كبير من ذرات الديوتيريوم قليلة . واقترحت الميكانيكية التالية لتفاعل التبادل بين البنزين الممتاز والديوتيريوم ، والميكانيكية ماهرة لتلك التي وضعت لتبادل الإيثان مع الديوتيريوم :



هدرجة الفينولات على السطوح الفلزية وفق الميكانيكية التالية :



أما هدرجة النفتالين على السطوح فإنها تسير وفق الميكانيكية :



خامساً - هدرجة المجاميع غير المشبعة:

هناك خطان لسير تفاعل هدرجة الكيتونات .

(أ) إضافة الهيدروجين إلى الرابطة المزدوجة التي تربط الكربون بالأوكسجين والتي تؤدي إلى تكوين الكحول الثانوي .

(ب) هدرجة مجموعة الهيدروكسيل مع تكوين الهيدروكربون المناظر والماء .

وتبين المعادلات التالية تفاعل التبادل بين الكيتون المتز والديوتيريوم على



وهناك صعوبة في اختزال مجموعة الكربوكسيل (COOH -) باستعمال العوامل

الحفازة . لوحظ أنه عند اختزال حامض الخليك بوجود البلاتين بدرجة 200 مئوية

وضغط 290 جو يتكون مزيج من الايثانول (بنسبة 43%) واسينات الاثيل (بنسبة

30%) ومواد أخرى . ويعزى تكون اسينات الاثيل إلى تفاعل الايثانول مع حامض

الخليك غير المتفاعل . أما اختزال مجموعة النترو المرتبطة بنظام أليفاتي أو أروماتي

فإنه يتم بسهولة باستعمال الهيدروجين على سطوح العوامل الحفازة كالتنكل

والحديد ، وأن التفاعل باعث لكمية كبيرة من الحرارة ، ولا بد من إزالة الحرارة الزائدة

منعاً لارتفاع درجة الحرارة والعواقب المترتبة عليه . وينتج من اختزال مركبات النترو

الأروماتية الأمينات المناظرة ، كما وأن مركبات النترو الثنائية والثلاثية تعطي أمينات

ثنائية وثلاثية . كما وجرى اختزال مجموعة النترو إلى اوكزيم .



ويتفاعل الاوكزيم مع مولين من الهيدروجين كما في :

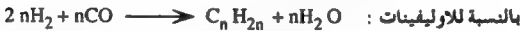


وقد يعاني الاوكزيم تفاعلات جانبية أخرى .

سادساً - تفاعلات فيشر - ترويش :

أن الجزئيات التي كانت تعاني الاختزال في تفاعلات الهدرجة السابقة تعطى نواتج تشتمل على نفس العدد من ذرات الكربون باستثناء حالة هدرجة الأستيلين ومشتقاته التي اشتملت على تفاعلات بلمرة وتكوين نواتج تحتوي على ذرات كربون أكثر من المواد المتفاعلة . والموضوع الحالي يعالج نظاما يشتمل على تفاعلات بلمرة تجرى بسهولة أكثر مما في حالة الاستيلين . ويشتمل النظام على امتزاز الهيدروجين وآحادي أو أكسيد الكربون على بعض العوامل حفازة مكوناً مواداً على السطح لا تلبث أن تعاني تفاعلات بلمرة . ويعرف مجموع هذه التفاعلات بتفاعلات فيشر - ترويش أو بمصنوع فيشر - ترويش (Fischer-Tropsch Synthesis) ، وذلك تكريماً لمكتشف هذه التفاعلات . والنواتج الواضحة للتفاعل المشتمل على العامل الحافز متنوعة منها الميثانول والميثان ، وقد يكون أيضاً البرومالدهايد . والأكاسيد المستخدمة كمعامل مساعدة تساعد على تكوين الميثانول بكفاءة عالية . كما وأن تكوين الميثان يتم بكفاءة أعلى عند استخدام الفلزات كمعامل حفازة .

وتعبر المعادلات التالية عن التفاعلات المختلفة التي تحدث على سطوح العوامل الحفازة باستخدام الهيدروجين وآحادي أو أكسيد الكربون . أن تكوين الهيدروكربونات



أما بالنسبة لتكوين الكحولات ، فإن :

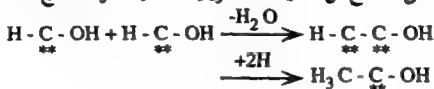


إن كافة هذه التفاعلات طاردة للحرارة . والفلزات النشطة في تفاعلات فيشر - ترويش هي الحديد والكوبالت والنيكل والروثيوم ، وكان النيكل أقل هذه الفلزات كفاءة . والمعتقد أن امتزاز آحادي أو أكسيد الكربون والهيدروجين على سطح العامل

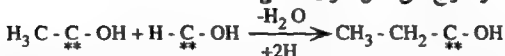


الحافز ينتج عنه تكوين معقد السطح :

وينمو المعقد على السطح من خلال فقدان جزيئية ماء تليه هدرجة الناتج كما فى :

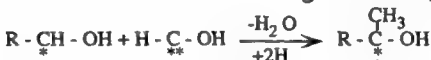


وتنمو النواتج على نفس النوال كما فى :

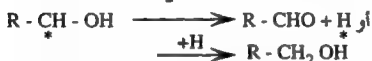
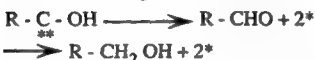


ويعتقد بعض الباحثين أن المعقد الذى يشتمل على ذرتي كربون هو $\text{H}_3\text{C} - \underset{**}{\text{CH}} - \text{OH}$

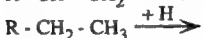
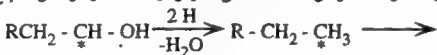
وليس $\text{H}_3\text{C} - \underset{**}{\text{C}} - \text{OH}$ باعتبار أن الصيغة الجديدة تساعد على احداث تفاعل متسلسل يشتمل على تشعب السلسلة كما فى :



وينتهى التفاعل المتسلسل بعملية امتزاز وهدرجة كما فى :



والالديهيد والكحول التكونين يساعدان على تكوين أوليفينات وحوامض .. إلخ .

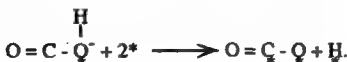
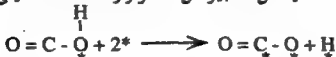


سابعاً - تفكك حامض الفورميك :

يؤدى امتزاز حامض الفورميك على النيكل على مدى درجات الحرارة من 20 إلى

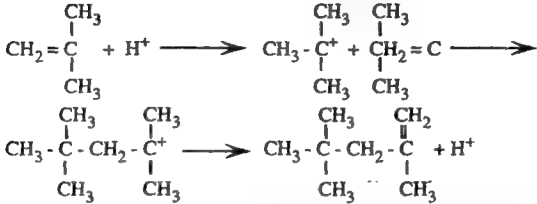
100 مئوية إلى تكوين أيون الفورمات على السطح ، وتشتمل الخطوة المقررة لسرعة

التفاعل على تفكك أيون الفورمات . يمكن التعبير عن الامتزاز والتفكك كما يلى :

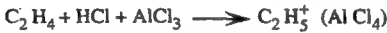


أو أن :

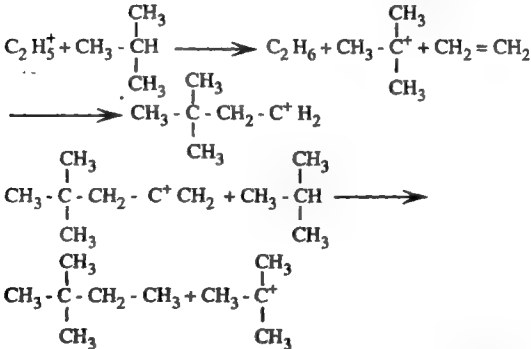
(أ) بلمرة الأوليفينات : تبلمر الأوليفينات بوجود حوامض الكبريتيك أو الفسفوريك أو كلوريد الألومنيوم وفق الميكانيكية التالية :



(ب) تفاعل الأيزوبيوتان مع الاثيلين في وجود العامل الحافز سليكات -الألومنيوم من خلال تفاعل متسلسل :



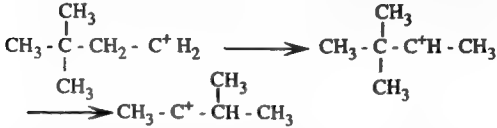
ويبدأ التفاعل المتسلسل بتفاعل الاثيلين مع العامل الحافز لتكوين أيون أثيل الكاربونيوم الذي يعمل على إزالة بروتون من الايزوبيوتان لتكوين الإيثان وأيون ايزوبيوتيل الكاربونيوم :



وهذا الأيون لا يلبث أن يتكون من خلال الخطوتين التاليتين والتين تتكرران أثناء عملية التفاعل .

(ج) تفاعل الأزمرة Isomerization :

أن الناتج من تفاعل الخطوة (ب) يمكن أن يعانى تفاعل أزمرة كما يلي :



ويحدث هذا فى التفاعلات المشتعلة على أيون الكاربونيوم حيث تنتقل الشحنة الموجبة أثناء التفاعل من الموقع الابتدائى للكربون إلى موقع ثنائى أو ثلاثى وهكذا .

(د) التكسير بالحفز Catalytic Cracking :

تتفكك أيونات الكاربونيوم الكبيرة إلى أيونات أصغر وأوليفين وذلك بالانشطار عند موقع β بيتا إلى ذرة كربون موجبة الشحنة . ويحتاج هذا التفكك إلى انتقال الكتروني :



ويحدث أزمرة لأيونات الالكيل الأولية إلى أيونات الكيل ثنائية وثلاثية ، وتتحرك الشحنة الموجبة من ذرة الكربون الواقعة فى نهاية السلسلة ، وأن الانشطار -م موقع β بيتا ينتج عنه أوليفين يحتوى على الأقل على ثلاث ذرات كربون . أما الهيدروكربونات الآروماتية الألكيلية التى تحتوى على سلاسل جانبية كبيرة فإنها تتكسر بسرعة مكونة البنزين والاوليفين .



والتكسير بالحفز له أهمية صناعية كبيرة لغرض تحويل مشتقات البترول ذات الأوزان الجزيئية المعتدلة إلى نواتج لها درجة غليان منخفضة والتى تصلح للاستعمال كوقود للمكانن .

ثانيًا : كيمياء المستطوح

الفصل الرابع: الإمتزاز

الإمتزاز Adsorption :

وهو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى . مثل امتزاز حامض الخليك على الفحم الحيوانى وفيه تتجمع جزيئات الحامض على سطوح دقائق الفحم . وامتزاز الهيدروجين على بعض الفلزات كالنيكل والحديد ، وكذلك تجمع غاز الهيدروجين على هيئة جزيئات وذرات على سطحى هذين الفلزين . يصحب الإمتزاز عادة نقصان فى الطاقة الحرة (Surface Free Energy, ΔG) للسطح الذى يحدث عليه كما يرافقه نقص فى الانتروپى (ΔS) لأن الجزيئات التى تعاني الإمتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بذرات السطح ، وذلك تفقد بعض درجات حرارتها قياساً بالحالة التى كانت عليها قبل الإمتزاز . و يترتب على نقص الطاقة الحرة (ΔG) والانتروپى (ΔS) فى وقت واحد نقص المحتوى الحرارى (ΔH) حسب المعادلة التى تربط الكميات الثلاث معاً عند درجة حرارة معينة T :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

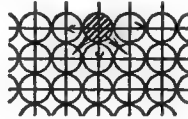
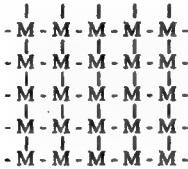
تسمى المادة التى تعاني الإمتزاز على سطح بالمتزمة (Adsorbate) ، كما يسمى السطح الذى يتم عليه الإمتزاز بالمالئ (Adsorbent) . وقد يقتصر الإمتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز ، وتدعى الظاهرة عندئذ بالإمتزاز آحادى الجزيئية (Unimolecular Adsorption) . ويشتمل الإمتزاز أحياناً على تكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الإمتزاز ، أى أن طبقة الإمتزاز تكون بسمك عدة جزيئات ، وتسمى العملية عندئذ بالإمتزاز متعدد الجزيئات (Multimolecular Adsorption) .

أنواع الإمتزاز Types of Adsorption :

تعد سطوح بعض المواد خاملة فى عملية الإمتزاز بسبب التشبع الألكترونى لذراتها وذلك نتيجة للرابط التى ترتبط بها تلك الذرات مع الذرات المجاورة للمادة نفسها . يتم الإمتزاز على مثل هذه السطوح من خلال قوى التجاذب الطبيعى ، على غرار القوى المسببة لحيود الغازات الحقيقية عن القوانين المثالية ، وهى على غلط القوى التى تسبب إسالة الغازات . يسمى هذا النوع من الإمتزاز بالإمتزاز الطبيعى (Physical Adsorption) أو امتزاز فاندرفال (Van der Waals Adsorption) .

ويكون الامتزاز الطبيعي شبيهاً في طبيعته وميكانيكيته بظاهرة تكثف بخار مادة على سطح سائل نفس المادة .

هناك سطوح كثيرة تعد نشطة في عملية الامتزاز لإمتيازها بعدم تشبع ذراتها الكهرونيًا . وتبقى ذرات هذه السطوح غير مشبعة كهرونيًا رغم الروابط التي تكونها مع الذرات المجاورة . ويمكن توضيح هذا النوع من السطوح بدلالة الشكل (١) حيث تمثل M ذرة الفلر ويلاحظ أن الذرات الواقعة على السطح تمتلك قوى غير مستغلة في تكوين الروابط . والذرة ممثلة بشكل دائرة والأسهم تشير إلى ارتباطها مع الذرات المجاورة . ويميل مثل هذا السطح إلى تكوين روابط كيميائية مع الذرات أو الجزيئات التي يتم امتزازها على السطح . ويدعى هذا النوع من الامتزاز بالامتزاز الكيميائي (Chemisorption) . ويكثر حدوث هذا النوع من الامتزاز على سطوح المواد الصلبة .



الشكل (١)

الامتزاز الفيزيائي لا يمتاز بأية خصوصية (Non-Specific) لأن الذرة أو الجزيئة التي تعاني امتزازاً فيزيائياً لا ترتبط ارتباطاً كيميائياً بذرات السطح الماز ، ولكنها تشغل مساحة معينة من السطح . وتعتمد المساحة المشغولة على حجم الذرات أو الجزيئات الممتزة ، وتفيد معرفة عدد الذرات أو الجزيئات الممتزة في إيجاد المساحة الفعلية للسطح الذي يحدث عليه الامتزاز . ولا بد من القول بأن للذرة أو الجزيئة التي يتم امتزازها بصورة طبيعية على سطح ما قدرة على الحركة ضمن مساحة محددة على السطح ، وهذه القدرة هي أقل من قدرة الذرة أو الجزيئة على الحركة في الحالة السائلة .

وتشير النتائج العملية إلى وجود ثلاثة أنواع من الامتزاز الكيميائي ، يرمز إليها بالحروف A و B و C . فالامتزاز من نوع A يشتمل على ارتباط قوى للمادة الممتزة

بالسطح الماز ، ويغلب حدوثه فى درجات الحرارة المنخفضة والمتدلة . أما النوع B فإنه يكون مشابهاً للنوع A إلا أنه يحدث عادة فى درجات الحرارة التى تزيد على 100 مئوية . أما النوع G فإنه إمتزاز كيميائى أضعف من نوعى A و B ويحدث عادة فى درجات الحرارة المنخفضة وأن الحرارة المصاحبة له تكون أكبر بقليل من حرارة الإمتزاز الفيزيائى . ويفترض فى النمط الأول تفكك الجزئية قبل الإمتزاز ، ولذا تحتاج العملية إلى تنشيط كبير نسبياً . أما النمط الآخر فإنه يستلزم كون الجزئية التى تعانى إمتزاز C جزئية متאיئة جزئياً لوهب الكترولونات من نوع S إلى حزمة d الخالية لسطح الفلز الذى يحدث عليه الإمتزاز ، ولذا فإن تهيئة وتحضير الجزئية للإمتزاز تتطلب تنشيطاً قليلاً .

الفرق بين الإمتزاز الفيزيائى والكيميائى :

يختلف الإمتزاز الفيزيائى فى بعض خواصه عن الإمتزاز الكيميائى ، ويمكن الاستعانة بأوجه الاختلاف هذه فى تحديد نوع الإمتزاز الذى يحدث على سطح ما تحت ظروف معينة .

١ - تعتبر قيمة حرارة الإمتزاز أحسن المعايير للتمييز بين نوعى الإمتزاز . فالروابط الكيميائية التى تتكون فى الإمتزاز الكيميائى تكون عادة أقوى من قوى التجاذب الفيزيائى ، ولذا لابد أن تكون حرارة الإمتزاز الكيميائى أكبر من حرارة الإمتزاز الفيزيائى . تقدر حرارة الإمتزاز الفيزيائى ببضعة كيلووات جول للمول الواحد من المادة الممتزة ، وهذه الكمية من الحرارة تقرب من حرارة تسهيل بعض الفلزات .

٢ - نظراً للترابط الموجود بين الإمتزاز الفيزيائى وإسالة الغاز ، فإن الإمتزاز الفيزيائى يميل إلى الحدوث فى درجات حرارة تقرب أو تقل عن درجة غليان المادة الممتزة عند الضغط المطلوب . أما الإمتزاز الكيميائى فإنه يحدث عادة فى درجات حرارة تزيد على درجة غليان المادة الممتزة .

٣ - يعتبر الامتزاز الكيميائى الخطوة الأولى فى التفاعل الكيميائى ، ولذا فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط ، ويسير الإمتزاز الكيميائى بسرعة محسوسة وذلك فوق درجات حرارة معينة . أما الإمتزاز الفيزيائى فإنه لا يحتاج إلى طاقة تنشيط كما هو الحال عند تكثيف بخار إلى سائل . ويحدث الإمتزاز الفيزيائى بسرعة فى درجات الحرارة التى تكون قريبة من درجة غليان الغاز الذى يعانى الإمتزاز على السطح .

ويصعب التمييز أحياناً بين نوعي الإمتزاز على أساس السرعة وذلك لسببين :

(أ) فتمتاز الكثير من السطوح بدرجة عالية من عدم التشبع ، ولذا فإنها تكون قادرة على إمتزاز المواد حتى في درجات الحرارة المنخفضة وبسرعة كبيرة نسبياً . وقد يتم الإمتزاز الكيميائي بسرعة كبيرة في درجة حرارة معينة بسبب صغر قيمة طاقة التنشيط .

(ب) إذا كان السطح الماز مسامياً أو يحتوي على شعيرات دقيقة فإن نفوذ المادة الممتزة إلى داخل السطح الماز يجرى عادة بصورة بطيئة . وقد يؤدي مثل هذا النفوذ عندئذ إلى حدوث إمتزاز كيميائي على السطوح الداخلية للمسامات أو الشعيرات . وقد ينتج عن تسرب المادة إلى المسامات والشعيرات إمتزاز فيزيائي أو امتصاصي (Absorption) وعلى هذا فإنه ليس من السهولة بمكان تمييز ما يحدث على السطوح الداخلية بالاستناد على معيار السرعة وحده .

٤ - الإمتزاز الكيميائي يمتاز بالخصوصية (Specificity) ، ولا يمتلك الإمتزاز الفيزيائي مثل هذه الخصوصية . فالإمتزاز الكيميائي للمادة على سطح ما يحدث في ظروف معينة ، وقد لا يحدث الإمتزاز على سطح آخر عند نفس الظروف ، أو على نفس السطح عند تغيير الظروف المناسبة من ضغط ودرجة حرارة .

٥ - تتكون في الإمتزاز الكيميائي طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح الماز وذلك كحد أقصى لكمية الإمتزاز . ولم تتوفر دلائل حتى الآن لحدوث إمتزاز كيميائي بما يتجاوز الطبقة الواحدة . أما الإمتزاز الفيزيائي فإنه قد يتعدى الطبقة الواحدة وذلك عند الظروف المناسبة من ضغط ودرجة حرارة .

الإمتزاز الموقعي والإمتزاز غير الموقعي :

تأرجح الطاقة الكامنة على أى سطح بتغير المواقع عليه ، وعندما تكون تغيرات الطاقة محسوسة ، فإن النقاط الصفري للطاقة الكامنة تعبر عن مواقع الإمتزاز (Adsorption Sites) . ويعرف الإمتزاز الذي يحدث على مثل هذه المواقع بالإمتزاز الموقعي (Localized Adsorption) وعندما تكون تغيرات الطاقة على السطح صغيرة وغير محسوسة فإن السطح يعتبر عندئذ خالياً من مواقع الإمتزاز ، ويسمى الإمتزاز على مثل هذا السطح بالإمتزاز غير الموقعي (Non-Localized Adsorption) .

والإمتزاز الكيميائي يكون موقعياً (Localized) لأنه يتم على مواقع الإمتزاز التي تصنف بالطاقة الكامنة الصغرى . ويمتد تصنيف السطوح إلى متجانسة وغير متجانسة على طبيعة تغيرات الطاقة على السطح . فإذا كان فرق الطاقة بين أى موقعين على السطح مقداراً ثابتاً ، وكانت مواقع الإمتزاز عند نفس المستوى من الطاقة الكامنة فإن السطح الناتج يكون منتظماً (Uniform) أو متجانساً (Homogeneous) . وعندما تصنف تغيرات الطاقة الكامنة بعدم الانتظام بسبب وقوع مواقع الإمتزاز عند مستويات متباينة من الطاقة ، فإن السطح الناتج يكون عندئذ غير منتظم (Non-Uniform) أو غير متجانس (Heterogeneous) . والسطوح المتجانسة تختلف في خواصها ودورها الحفزي في التفاعلات عن السطوح غير المتجانسة . والذي نلمسه في الواقع هو أن جميع السطوح الصلبة متعددة البلورات تكون غير متجانسة ولكن بدرجات متفاوتة . وقد تعبر سطوح البلورات الاحادية حالات قريبة من السطوح المتجانسة . والدقيقة الممتازة على سطح في الإمتزاز غير الموقعي لا تجابه حاجز الطاقة (Energy Barrier) عند الانتقال من نقطة إلى أخرى على السطح ، إذ أن طاقتها الحرارية تكفى لتحريكها على السطح . والدقيقة الممتازة على سطح في الإمتزاز الموقعي تجابه حاجز طاقة ، ولن يكون بمقدورها الحركة إلا إذا امتلكت الدقيقة طاقة تزيد على حاجز الطاقة . وتقتصر انتقالية (Mobility) الدقيقة في الإمتزاز الكيميائي على قفزات من موقع إلى آخر على السطح ، وتتطلب كل قفزة طاقة تنشيط ، وتكون هذه الطاقة ثابتة بالنسبة للسطح المتجانس ومتغيرة في حالة السطح غير المتجانس .

الإمتصاص Absorption :

عندما يلتقي طوران مختلفان لمادتين معاً فإن أحد الطورين يعاني إمتزازاً على الآخر . وقد يترتب على التقاء الطورين انتشار أحدهما في الآخر ، وتسمى هذه الظاهرة بالامتصاص (Absorption) . وعندما يكون انتشار أحد الطورين في الآخر متجانساً يتكون محلول (Solution) لإحدى المادتين في الأخرى . وتتضح هذه الظاهرة عندما يكون الطور الذي يتم فيه الانتشار سائلاً .

أنواع الإمتصاص :

النوع الأول : ويشتمل على انتشار وإمتزاز أحد الطورين فى الشعيرات الدقيقة للطور الآخر ، ولا يتطلب هذا النوع من الإمتصاص طاقة تنشيط . ويتحول هذا النوع فى نهاية الأمر إلى امتصاص من النوع الثانى .

النوع الثانى : وهو انتشار دقائق مادة ، وبصورة خاصة انتشار جزيئات غاز ، فى مادة صلبة بلورية من خلال فواصل الحبيبات البلورية وتحتاج هذه العملية (Crystal Grain Boundaries) إلى طاقة تنشيط .

النوع الثالث : الذى يشتمل على اختراق غاز للهيكال البلورى لمادة صلبة والوصول إلى الفراغات الموجودة بين الذرات المكونة للهيكال البلورى . وتزدى هذه العملية إلى انتشار الغاز بشكل جزيئات أو ذرات فى الفراغات البنية للهيكال البلورى ، ويكون الانتشار متجانساً وينتج منه محلول حقيقى للغاز فى المادة الصلبة .

ويتوقف نوع الإمتصاص الذى يحدث عند ظروف معينة على طبيعة المواد التى يشتمل عليها الإمتصاص والنوعان الثانى والثالث يحدثان فى الفلزات التى لا تكون مساماتها دقيقة . ويشتهر الكربون الصلب بالنوعين الأول والثانى من الإمتصاص وتعتمد كمية الإمتصاص التى تحدث فى مادة صلبة على طبيعة المادة . والمساحيق الصلبة تكون مسامية وتمتاز بعجم كبير قياساً إلى كتلتها . ولذا فإنها قادرة على إمتصاص كميات محسوسة من المواد . والأغشية الفلزية الرقيقة المخضرة بالتبخير والتكثيف على الزجاج أو الفلز لها مساحة سطحية كبيرة قياساً بكتلتها ، وبالنظر لعدم وجود مسامات فى مثل هذه الأغشية الفلزية فإنها تكون أقل قدرة على امتصاص المواد . ويجرى الإمتصاص فى درجات الحرارة العادية ببطء . وتزداد سرعة الإمتصاص بزيادة درجة الحرارة .

الفرق بين الإمتصاص والإمتزاز :

١ - الإمتصاص فى مادة صلبة والذى ينتج عنه تكوين محلول حقيقى يكون عادة مصحوباً بامتصاص حرارة ، وبهذا يتميز الإمتصاص عن الإمتزاز الذى يكون عادة مصحوباً بإنبعاث حرارة .

٢ - عندما تكون كمية المادة المنتشرة فى مادة أخرى صغيرة ، أى عندما يكون تركيز المادة المنتشرة فى المادة الثانية قريباً من الصفر ، فإن كمية الغاز الممتص تتناسب

طردياً مع الجذر التربيعي لزمان الإمتصاص . وتنطبق هذه العلاقة على حالات الإمتزاز البطيء فى ظروف خاصة .

٣ - الإمتزاز البطيء لمادة على سطح مادة أخرى يسير بسرعة تتوقف على اصطدامات جزيئات المادة التى تعانى الإمتزاز بالسطح ، وعندما تكون المادة الممتزة غازية فإن سرعة الإمتزاز البطيء تتناسب طردياً مع ضغط الغاز . أما سرعة الإمتصاص الذى يؤدي إلى تكوين محلول فإنها تتقرر بدلالة تركيز المادة الممتزة على السطح باعتبار أن الإمتزاز خطوة وسطية فى عملية الإمتصاص . والمعروف أن تركيز المادة الممتزة لا يتوقف بالضرورة على ضغط المادة التى لم تبلغ بعد حالة الإمتزاز .

٤ - يكون امتصاص الغازات البسيطة كالهيدروجين مصحوباً بتفكك جزيئات الغاز إلى ذرات وتحتل الذرات الناتجة المواقع البينية للهيكل البلورى للمادة الصلبة التى تمتص الغاز . وتتناسب كمية الغاز الذى يعانى الإمتصاص عند الإتزان مع الجذر التربيعي لضغط الغاز ، وهذه العلاقة نادراً ما تصدق على الإمتزاز وتحتل الذرات الناتجة المواقع البينية للهيكل البلورى للمادة الصلبة التى تمتص الغاز .

٥ - تخضع أنواع خاصة من الانتشار لقانون فك (Fick's law) ، ولذا فالعملية لا تتطلب طاقة تنشيط . وتتناسب سرعة الانتشار مع الجذر التربيعي لدرجة الحرارة المطلقة . أما الإمتزاز البطيء فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط ، وتتغير سرعة هذا النوع من الإمتزاز أسياً مع درجة الحرارة المطلقة .

٦ - عندما يؤدي امتصاص غاز فى مادة صلبة إلى تكوين مركب فإن عملية الامتصاص تستهلك كمية كبيرة من الغاز ، وهذه الكمية تزيد كثيراً على الكمية التى يمكن إمتزازها من قبل المادة الصلبة عند نفس الظروف . فالهيدروجين يعانى امتصاصاً فى فلزات البلاديوم والزركونيوم والتيتانيوم مع تكوين هيدريدات هذه الفلزات ، ولذا فإن كمية الإمتصاص تكون محسوسة .

طاقات الإمتزاز Energies of Adsorption

هناك قوى متعددة مسئولة عن التفاعل والارتباط بين الدقيقة الممتزة والسطح الماز ، وهذه القوى شبيهة إلى حد كبير بالقوى التى تجمع ذرتين أو جزيئيتين معاً . والاختلاف الرئيسى فى الحالتين هو أن ذرة السطح ليست حرة لكونها موجودة ضمن الهيكل البلورى للسطح ، فهى مرتبطة بالذرات المحيطة بها ، ولذا فإنها لا تفقد هذه

الارتباطات عند اتصالها بالذرة أو الجزيئية الممتزة . وهذه القوى هي كما يلي :

١ - قوى التشتت (Dispersion Forces) التي تنشأ في كثافة السحب الألكترونية للذرتين المرتبطتين معاً وما تنتج عنها من تغيرات الشحنة والتي تؤدي إلى إحداث رنين (Resonance) ينتج عنه تجاذب الذرتين معاً .

٢ - قوى التداخل (Overlap) والتنافر (Repulsion) وتظهر هذه القوى عندما تقترب ذرتان من بعضهما حتى تتداخل مداراتها وتتكون رابطة بين الذرتين ، وتنشأ قوة التنافر بين الذرتين المترابطتين في حالة تناقص المسافة أكثر من الحد الذي بلغتها الرابطة المتكونة .

أن نوعي القوى المذكورتين أعلاه مسئولتان عن الترابط بين الدقائق الممتزة والسطح الماز إذا كانت الدقائق أو السطح غير قطبية (Non-Polar) . أما إذا تميزت بالقطبية فإن قوى أخرى بجانب تلك المذكورة آنفاً ستظهر في تأثير الترابط ، وهذه القوى الإضافية هي :

٣ - تفاعل الثنائيات القطبية (Dipole Interaction) وتظهر هذه القوى إضافة إلى القوى السابقة عند إمتزاز دقيقة قطبية على سطح غير قطبي أو سطح قطبي ، وكذلك عند إمتزاز دقيقة غير قطبية على سطح قطبي . فالسطح القطبي يحدث عزماً كهربائياً في الجزيئية غير القطبية التي تعاني الإمتزاز على السطح .

٤ - القوى الناجمة عن تفاعل الذرات أو الجزيئات الممتزة نفسها . وتظهر هذه القوى عند ازدياد تغطية السطح بالدقائق الممتزة حيث تتجاوز الدقائق ويزداد اقتراب بعضها عن البعض الآخر .

حركيات الإمتزاز والإيتزاز Kinetics of Adsorption & Desorption

تفيد دراسة حركيات الإمتزاز والإيتزاز (Desorption) في معرفة حالة الارتباط الخاصة بالدقائق الممتزة على السطح ، والفائدة هذه تبرر إجراء الدراسات الكثيرة الخاصة بحركيات الإمتزاز والإيتزاز لأنظمة الإمتزاز المختلفة .

واستناداً إلى النظرية الحركية للغازات فإنه يمكن التعبير عن سرعة اصطدام جزيئات غاز بسطح عند ضغط p بدلالة عدد الجزيئات n المصطدمة باستيمتر مربع واحد من السطح في الثانية الواحدة ($\frac{dn}{dt}$) حيث m تمثل كتلة الجزيئية الواحدة من الغاز :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{P}{(2 \pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

بافتراض أن s يمثل احتمالية الالتزاق (Sticking Probability) وهو احتمال أن الجزيئية المصطدمة بالسطح تعاني امتزازاً عليه وتؤثر احتمالية الالتزاق هذه على سرعة الإمتزاز (r_a) كما فى :

$$r_a = s \frac{P}{(2 \pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

وتأثر احتمالية الرلتزاق بعدة عوامل هى :

١ - إذا كانت عملية الإمتزاز تحتاج إلى طاقة تنشيط فإن الجزيئات التى تعاني الإمتزاز تقتصر على تلك التى تمتلك طاقة التنشيط .

٢ - تعميق بعض صيغ وتراكيب المعقد المنشط حدوث الإمتزاز على السطح رغم توفر طاقة التنشيط اللازمة للإمتزاز . وهذا يعنى أن تراكيباً معينة فقط تكون مناسبة لبلوغ حالة الإمتزاز .

٣ - تكون للجزيئية التى تصل إلى السطح طاقة حركية : وبالمقابل فإن إمتزازها يكون مصحوباً بإنبعاث حرارة . لهذه الأسباب فإن الإمتزاز يتم فقط إذا أمكن التخلص من الطاقة الزائدة بسرعة كافية ، وبخلافه فإن الجزيئية تنفلق ثانيةً من السطح وتعود إلى الحالة الغازية .

٤ - تكتسب احتمالية الإلتزاق (s) قيماً مختلفة على السطح غير المتجانس تبعاً لاختلاف مواقع الإمتزاز عليه .

٥ - لا بد للجزيئية المصطدمة بالسطح أن تجد موقعاً ملائماً ليتم إمتزازها عليه . وينطبق هذا بصورة خاصة على الإمتزاز الكيميائى حيث تحتاج العملية إلى مثل هذه المواقع ، والمواقع المعنية هنا هى تلك التى تكون غير مشغولة بالإمتزاز والتى لها القدرة على إمتزاز الدقائق عليها .

ويعبر عن احتمالية الإلتزاق (s) بالنسبة للإمتزاز الذى يحتاج إلى طاقة تنشيط وفق

$$s = \sigma(\theta) f(\theta) \exp \left[- \Delta E(\theta) / RT \right] \quad (3) \quad \text{المعادلة :}$$

حيث $\Delta E(\theta)$ يمثل طاقة التنشيط ويمكن أن تكتب بشكل E و $f(\theta)$ جزء السطح المناسب للإمتزاز و $\sigma(\theta)$ يمثل معامل التكثيف (Condnsation Coefficient) . وتعتمد جميع هذه المقادير على مقدار تغطية السطح (θ) ، ولذا تكون سرعة الإمتزاز :

$$r_a = \frac{P}{(2 \pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \sigma(\theta) f(\theta) \exp [-E/RT] \quad (4)$$

وإذا حدث إمتزاز الجزيئية على موقع واحد فإن السطح الخالي يتناسب مع $(1-\theta)$ باعتبار أن الجزء المغطى من السطح هو θ وعليه يكون احتمال إمتزاز الجزيئية على السطح متناسباً مع $(1-\theta)$ ، أى أن :

$$r_a = f(\theta) \propto (1 - \theta) \quad (5)$$

وقد تعانى الجزيئية المتمزة تفككاً عند السطح بحيث تبطل الدقائق الناتجة من التفكك موقعين على السطح ، وعندئذ يكون احتمال إمتزاز الدقائق المتمزة على المواقع الخالية :

$$r_a = f(\theta) \propto (1 - \theta)^2 \quad (6)$$

وتبنى المعادلة الأخيرة بالفراض أن الجزيئية المتمزة تستطيع الحركة على السطح حتى تجد موقعين متجاورين خاليين حيث يتم إمتزاز الدقيقتين الناتجتين من التفكك عليهما . أما إذا كانت الجزيئية التى تعانى الإمتزاز غير قادرة على الحركة على السطح ، فإن :

$$f(\theta) \propto \frac{z}{z - \theta} (1 - \theta)^2 \quad (7)$$

حيث z تعبر عن عدد المواقع المجاورة لأى موقع خال على السطح .

وتعتمد قيمة E فى المعادلة (4) على مدى التفطية (θ) . وتتغير قيمة E خطياً مع θ بالنسبة للسطوح المتجانسة وفق المعادلة :

$$E = E_0 + a \theta \quad (8)$$

ولابد من تكامل المقدار الأخير على مدى توزيع طاقات التنشيط على السطح بالنسبة للسطوح غير متجانسة . ويصعب حساب معامل التكتيف σ نظرياً ، إلا أن محاولات جرت لحساب قيمته فى ضوء نظرية المعقد المنشط . واستناداً على هذه النظرية فإن الجزيئية الحرة (A) التى تعانى الإمتزاز على سطح (s) لابد أن تكون معقداً منشطاً (Activated Complex) مثل (AS) قبل أن تتحول إلى جزيئية متمزة على السطح . ويفهم من هذا أن الجزيئية الحرة لابد لها أن تجتاز حاجزاً من الطاقة ارتفاعه ΔE . وتكون جزيئات المعقد المنشط فى حالة إتران مع المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل ، والمواد المتفاعلة هنا تمثّل فى جزيئيات المادة (A) فى الحالة الغازية . وفى مواقع الإمتزاز الخالية (S) التى تصلح للإمتزاز عليها . أما ناتج التفاعل

فإنه يتمثل بالجزئية المنتزة . وعليه يمكن التعبير عن عملية الإمتزاز في ضوء نظرية المعقد النشط كما في :



فتكون سرعة الإمتزاز (r_a) كما في :

$$r_a = k^* C_A C_s \quad (9)$$

والتي تتمثل بسرعة تكوين المعقد النشط بإعتبارها الخطوة المقررة في عملية الإمتزاز ، وعلى فرض تكوين طبقة متمزة غير قادرة على الحركة . ويعبر المقدار k^* عن ثابت السرعة النوعي للتفاعل المؤدى إلى تكوين المعقد النشط ، ويعبر عنه بـ :

$$k^* = \frac{kT}{h} \frac{f_{(AS)}^*}{f_A f_B} \exp (- E/RT) \quad (10)$$

حيث k هو ثابت بولتزمان و h ثابت بلانك (Plank's Constant) و f هي دالة التجزئة (Partition Function) لجزئية قياساً بحالة الأساس (Ground State) . وتكون سرعة الإمتزاز :

$$^{\sigma} k^* = C_A C_s \frac{kT}{h} \frac{f_{(AS)}^*}{f_A f_B} \exp (- E/RT) \quad (11)$$

ويتضح معنى معامل التكثيف (σ) عند مقارنة المعادلة (3) بالمعادلة الأخيرة (11) ، كما ويلاحظ من المقارنة أن دالة التجزئة للمعقد النشط $f_{(AS)}^*$ تعبر عن خواص نوعية للمعقد النشط والتي تتمثل بحرياته الاهتزازية والدورانية . وقد أهملت الحرية الانتقالية من المعقد النشط بالافتراض ، عند وضع المعادلة (8) أن طبقة الإمتزاز غير قادرة على الحركة . ويلاحظ من المعادلة (11) أن سرعة الإمتزاز تكون كبيرة إذا كانت قريبة من الصفر ، وأن الإمتزاز يعتمد عندئذ على السرعة التي تنقل بها الجزيئات في الحالة الغازية . أما طاقة تنشيط الإمتزاز (Desorption) فإنها تساوى طاقة الإمتزاز الكيميائي E_c أو طاقة الإمتزاز الطبيعي E_p وذلك في حالة الإمتزاز غير النشط . أما في حالة الإمتزاز النشط لهذا تساوى $E_c + \Delta E$. وتعتمد سرعة الإمتزاز r_d على تركيز الدقائق المرتبطة بالسطح ، أى تتناسب مع مدى التغطية θ ، وبصورة أدق مع $f(\theta)$ ، وعليه تكون :

$$r_d = \delta(\theta) f(\theta) \exp (\Delta E^*(\theta) / RT) \quad (12)$$

ويسمى المقدار δ بمعامل الإمتزاز Desorption Coefficient . ويمكن كتابة طاقة تنشيط الإمتزاز بشكل E .

قياسات الإمتزاز والإيتزاز والإمتصاص :

تهدف دراسات الإمتزاز إلى معرفة مدى التفاعل والارتباط الذى يحدث بين مادة وسطح معين . والدراسات الحديثة تركز على دراسة إمتزاز الغازات والأبخرة بصورة خاصة ، أما إمتزاز السوائل والمواد الصلبة على السطوح فإنه يلقى اهتماماً أقل . والسطوح المستعملة فى قياسات الإمتزاز لابد أن تكون نظيفة ونقية وخالية من طبقات الأوكسجين والمواد الأخرى . إن أى سطح متعرض للجو يكون عادة مغطى بكمية قليلة أو كبيرة من الأوكسجين ، بالإضافة إلى المواد الأخرى . ولابد من تخليص السطح من الأوكسجين والمواد الغريبة الأخرى قبل البدء بقياسات الإمتزاز . ويمكن الحصول على السطوح النقية ، وكذلك الاحتفاظ بها فى أجهزة تفرغ إلى ضغوط منخفضة جداً . وللتعرف على أهمية الفراغ الجزئى بالنسبة لدراسات الإمتزاز يستعان بالمعادلة (1) :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{p}{(2 \pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \quad (13)$$

التي تعبر عن عدد جزيئيات الغاز (أو الهواء) التى تصطدم بواحد سنتيمتر مربع من سطح فى الثانية الواحدة فى درجة الحرارة المطلقة (T) . ولما كانت احتمالية التزاق (S) الأوكسجين بالسطوح تكون عموماً فى حدود الواحد الصحيح ، إذن فإن السطح المعنى سيقطى بطبقة واحدة من الأوكسجين خلال ثانية واحدة فقط . ولذا كان تقليل الضغط الذى يتعرض له السطح عاملاً مهماً للحفاظ على نقاوته لفترة طويلة نسبياً . ويصل الضغط فى أجهزة الإمتزاز المستعملة فى يومنا هذا إلى حوالى 10^{-10} تور .

وتصنع أجهزة التفريغ إما من الحديد المقاوم للصدأ (Stainless Steel) أو من الزجاج ، ولغرض تخليصها من الغازات والأبخرة المتزعة والذائبة فيها تسخن الأولى إلى حوالى 25°C متوبة والثانية إلى حوالى 400°C متوبة . والأجهزة الزجاجية أكثر شيوعاً واستعمالاً بالنظر لإمكان تخليصها من الغازات الذائبة فيه بسهولة وسرعة أكبر ، إضافة إلى كون الزجاج أقل ميلاً للتفاعل مع المواد قياساً بالغازات والمعادن .

تستعمل المضخات للحصول على الضغوط المنخفضة . وهناك أنواع مختلفة من هذه المضخات منها الميكانيكية الدوارة (Rotary Mechanical Pump) ومضخات التنافذ (Diffusion Pumps) التي تعبأ إما بالزئبق أو بزيوت مناسبة لتقوم بمهامها عند التسخين ، ومضخات الإقتناص (Getter Pumps) التي تستعمل مواداً لها القدرة العالية على الإمتزاز لفرض تنظيف الجهاز مما يحتوى من الغازات والأبخرة . وتستعمل فى يومنا هذا مضخات اقتناص أيونية (Ion Getter Pump) التي تقوم بمهمتها من خلال تأين الجزيئات الغازية واصطياد الأيونات الناتجة . وهناك نوع آخر من المضخات جرى استعماله مؤخراً ويسمى بمضخات التيتانيوم التسامي (Titanium Sublimation Pumps) . ويفيد هذا النوع من المضخات فى بلوغ الضغوط التى تصل إلى $10^{-11} \times 4$ تور .

ويقاس ضغط الغاز فى جهاز الإمتزاز أو الإبتزاز أو الامتصاص بواسطة مقياس الضغط (Pressure Gauge) ، وهناك أنواع مختلفة من مقاييس الضغط منها المانومتريات ومقياس الفراغ الستاتيكي (Vacustat Gauge) ومقياس ماكلاود (McLeod Gauge) . والمانومتريات تقيس ضغوطاً تتراوح من الضغط الجوى ولحد تور . أنا الضغوط التى تقل عن تور ولغاية 10^{-6} تور فيمكن قياسها بواسطة مقياس الفراغ الستاتيكي أو مقياس ماكلاود . وتعمل هذه الأنواع من المقاييس وفق قانون بويل : وهناك أنواع أخرى من مقاييس الضغط منها مقياس بيراني (Pirani Gauge) الذى يقيس الضغوط الغازية التى تتراوح بين 10^{-4} تور وعدة تورات وهو مقياس غير مباشر إذ يعتمد فى عمله على تغيير مقاومة سلك ساخن نتيجة لاصطدام جزيئات الغاز به ، إذ يتوقف مقدار الحرارة المفقودة من السلك ، وبالتالي مقدار التغير فى مقاومة السلك ، على عدد جزيئات الغاز ، أو ضغط الغاز ، فى الجهاز ، وعندما يراد قياس الضغوط المنخفضة جداً فإنه يستعان بمقياس التأين (Ionization Gauge) الذى تصل حدود قياساته إلى 10^{-11} تور . ويعتمد هذا المقياس فى عمله على تأين جزيئات الغاز الموجود فى الجهاز بواسطة تيار من الإلكترونات المنبعثة من سلك ساخن ومن ثم قياس تيار الأيونات المتولدة . فالمقاييس الثلاثة الأولى تتأثر فقط بالغازات الحقيقية . أما المقاييس الأخرى فإنها يداثران بالغازات الحقيقية وغير الحقيقية .

ويجرى نقل الغاز أو البخار من موقع إلى آخر فى جهاز التفريغ من خلال فتح وغلق الصنابير (Taps) التى يشتمل عليها الجهاز ، أو من خلال رفع أو خفض مستوى

الزئبق فى الفواصل الزئبقية (Mercury Cut - offs) الموجودة فى جهاز التفريغ . ويفضل عدم استعمال الصنابير التى تعمل بالشحم (Grease Taps) وذلك تفادياً لأبخرة الشحم المستعمل فى تدهين الصنابير والتى تتسرب إلى داخل جهاز التفريغ وتسبب تلوث سطح الإمتزاز بالإضافة إلى تلوث الجهاز نفسه . والصنوبر الشحمى يسمح فى كثير من الأحيان بتسرب الهواء من خلاله إلى داخل جهاز التفريغ . ويصعب الحصول على الضغوط المنخفضة والاحتفاظ بها عند استعمال الصنابير الشحمية فى أجهزة التفريغ . أما الفواصل الزئبقية فإنها أكثر شيوعاً من الصنابير ، إلا أن هناك خطر بخار الزئبق الذى يتسرب إلى سطح الإمتزاز ويسبب أنواعاً من المشاكل أثناء القياسات ويمكن التقليل من التأثير الضار للزئبق من خلال استعمال المصائد (Traps) . والمصيدة هنا تمثل جزءاً صغيراً من الجهاز يمكن تبريده إلى درجة حرارة منخفضة بحيث يتسنى تكثيف بخار الزئبق فيه ومنع وصول البخار إلى سطح الإمتزاز . وتستخدم الصمامات المغناطيسية (Magnetic Valves) فى أجهزة التفريغ التى يراد بها بلوغ الضغوط المنخفضة ، ويمكن تسخين هذه الصمامات مع جهاز التفريغ قبل إجراء القياسات لغرض إبعاد الغازات الذائبة فى الجهاز وفى الصمامات .

وتكون السطوح المستعملة فى تجارب الإمتزاز على أنواع :

١ - **المساحيق الصلبة** : وتمتاز المساحيق عادة بالمسامية وبالمساحة السطحية العالية بحيث يتسنى لها إمتزاز كميات كبيرة من المواد . والمشكلة الكبيرة مع المساحيق الصلبة تكمن فى صعوبة تنقيتها وتنظيفها من الأكاسيد والشوائب قبل استعمالها فى تجارب الإمتزاز أو الإمتصاص . يوضع المسحوق عادة فى إناء التفاعل ويجرى تنظيفه بالتفريغ لساعات طويلة . وقد يستعان بالتسخين إذا لم يكن التفريغ وحده كافياً لإزالة الأكاسيد والشوائب . وقد تدعو الحاجة إلى إمرار تيار من غاز الهيدروجين فى المسحوق أثناء عملية التفريغ وذلك لإزالة الأكاسيد على هيئة بخار الماء الذى يتم طرده بالتفريغ ويجرى أحياناً قصف السطح الملوث بأيونات غاز خامل ، وتساعد هذه العملية على إزالة الأكاسيد القوية من سطح المسحوق .

٢ - **الأشرطة أو الأسلاك الفلزية أو المعدنية** : وتكون المساحة السطحية لهذه المواد صغيرة ، وأن ما يحدث من الإمتزاز على مثل هذه السطوح يكون نسبياً

قليل . وتمتاز الأشرطة والأسلاك بسهولة تنقيتها وتنظيفها من خلال تسخينها الكهربائي في جهاز التفريغ ، حيث يمكن رفع درجة حرارة الأشرطة والأسلاك الفلزية والمعدنية إلى درجات حرارية تقل قليلاً عن درجات انصهارها بحيث يتسنى تخليص الجزء الأكبر من الغازات الممتزة عليها أو الذائبة فيها . وقد يكون السلك على هيئة بلورة منفردة (Single Crystal) أو تلحم به البلورة المنفردة ، وبهذا يمكن دراسة ظاهرة الإمتزاز على المستويات البلورية المحددة لمثل هذه البلورة .

٢ - **الرقائق الفلزية (Metal Films)** : يحضر السطح الفلزي لأغراض الإمتزاز بطريقة التبخير والتكثيف اللاحق للبخار الناتج . إذ يبخّر سلك فلزي بإمرار تيار كهربائي مناسب فيه ، ثم يكثف البخار الناتج على سطح أثناء التفاعل وذلك بغمر الأناء في سائل النتروجين ($^{\circ}\text{C} -195.6$) أو سائل الأوكسجين ($^{\circ}\text{C} -183$) أو أى سائل آخر مناسب ، فيتكون غشاء فلزي رقيق يبلغ سمكه حوالى 10^{-4} سنتيمتر . وتتخذ الإجراءات اللازمة للإبقاء على ضغط منخفض (10^{-8} تور أو أقل) أثناء التبخير والتكثيف . ولا بد من تخليص السلك المستعمل للتبخير من الغازات الذائبة فيه بالتفريغ والتسخين وذلك قبل البدء بالتبخير . وتتميز هذه الطريقة بكونها وسيلة مهمة لتحضير سطح فلزي بصورة نقية وتبلغ مساحته الفعلية مئات أو آلاف المرات بقدر مساحته الظاهرة .

والرق الفلزي أو المعدني المحضر كما سبق شرحه لا يكون مستقرًا بالنظر لاحتوائه على العيوب البلورية (Crystal Defects) بكميات كبيرة ، ولذا تتغير مساحة الرق مع الزمن ودرجة الحرارة . ولما كان ثبات الرق مهماً لتقدير كمية الإمتزاز، فإنه يلزم تبخير الرق الفلزي عقب تحضيره إلى درجة حرارة أعلى من تلك التي يتم الوصول إليها في التجربة . وتساعد الحرارة على استقرار الرق والإبقاء على مساحته السطحية ، وتسمى هذه العملية اللازمة للاتكماش والاستقرار بالتلبد (Sintering) .

تتطلب دراسات الإمتزاز معرفة المساحة السطحية للسطح المستعمل في الإمتزاز وذلك لمعرفة مقدار ما يغطي من السطح في عملية الإمتزاز أو الإمتصاص . وهناك طرق مختلفة لإيجاد المساحة السطحية الفعلية للمواد الصلبة ولعل أسهلها وأكثرها عملياً هي طريقة الإمتزاز الطبيعي للغازات الحاملة . حيث أن لفرة الغاز الحامل مساحة مقطع معلومة ، وأن من معرفة عدد ذرات الغاز التي تعاني الإمتزاز على سطح صلب

يمكن تقدير مساحة السطح بدقة مناسبة . ويطرود الغاز الخامل بعد ذلك بالتفريع تهيئداً لاستعمال السطح في تجربة الإمتزاز أو الإمتصاص . ويعامل السطح المراد قياس مساحته ، عملياً بغاز الكربتون في درجة غليان سائل النتروجين (-195°C) ، حيث يعانى الغاز امتزازاً طبيعياً على سطح المادة ، ويمكن معرفة حجم الغاز الممتز ومنه تعرف مساحة السطح . ويستعمل غاز الزينون إذا كانت مساحة السطح صغيرة ويستعمل النتروجين والغازات الأخرى بالنسبة للمساحات الكبيرة .

وهناك طرق مختلفة لقياس كمية الإمتزاز :

(أ) **الطريقة الحجمية** : وتعتمد على قياس تناقص ضغط الغاز نتيجة للإمتزاز ، أو من تزايد ضغط الغاز عقب الإمتزاز من السطح المغطى بالغاز الممتز ، أو من تغير الضغط في أنظمة الإنسياب (Flow Systems) .

(ب) **الطريقة الوزنية** : ويجرى فيها قياس التغير في وزن السطح عقب الإمتزاز باستعمال أجهزة تفريغ تشتمل على موازين تتأثر بـ (10^{-18}) جم من المادة الممتزة .

(جـ) **الطرق الفيزيائية** : ويتم فيها قياس تغيرات الخواص الفيزيائية لسطح الإمتزاز مع كمية الإمتزاز الذى يتم عليه . ومن أهم الطرق الفيزيائية قياس التوصيل الكهربائى وقياس القدرة الكهروحرارية أو قياس القدرة على التمنفط .

ويتم معرفة كمية الإمتزاز بالسماح للغاز من خزان له حجم معلوم بالتمدد إلى الأجزاء الأخرى فى الجهاز والوصول إلى سطح الإمتزاز . ويتم التعرف على مقدار الإمتزاز بدلالة تغير الضغط والحجوم التى يتمدد خلالها ولا بد من التأكد أن الغاز لا يعانى امتزازاً أو امتصاصاً على جدران جهاز الإمتزاز . وعندما تكون الأجزاء المختلفة للجهاز بدرجات حرارية متفاوتة فإنه لابد عندئذ معرفة تأثير الإنسياب الجزئى الحرارى (Thermomolecular flow Effect) .

وعندما يكون سطح الإمتزاز على شكل شريط أو سلك فلزى فإنه يستعان بطريقة الإمتزاز لمعرفة كمية الإمتزاز . إذ أنه وعقب حصول الإتزان فى الجهاز يسخن الشريط أو السلك بشكل مفاجئ إلى درجة حرارية عالية بحيث يتم ابتزاز جميع الجزئيات الغازية الممتزة عليه ، ويقاس عندئذ التغير الذى يحدث فى الضغط نتيجة التسخين المفاجئ فى حجم معين من الجهاز . ويمكن تقدير كمية الإمتزاز بالطريقة

الديناميكية ، وذلك بالسماح للغاز بالانتشار من الخزان الذي يُحفظ فيه إلى الجهاز من خلال أنبوبة شعيرية دقيقة . ويكون قطر الأنبوب الشعري صغيراً قياساً بمعدل المسار الحر (Mean Free Path) للجزيئات الغاز بحيث تتناسب كمية الانتشار في وحدة الزمن مع فرق الضغط في نهايتي الأنبوب الشعري . ولما كان :

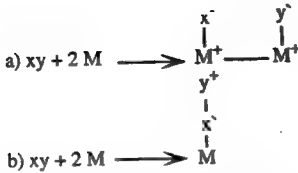
$$\frac{d(pv)}{dt} = f (P_1 - P_2) \quad (14)$$

حيث P_1 الضغط عند مدخل الأنبوب الشعري و P_2 عند خروج الغاز من الأنبوب . ويستحصل على كمية الإمتزاز الكلية من تكامل هذه المعادلة .
الإمتزاز وعلاقته بالاندماج :

يعتبر الإمتزاز الكيميائي المرحلة الأولية في التفاعل الكيميائي ، فالإمتزاز الكيميائي للأوكسجين على سطح فلز النيكل يعتبر المرحلة الأولى في تفاعل أكسدة فلز النيكل ، إذ أن عملية الأكسدة تتم عقب حدوث الإمتزاز الكيميائي على سطح الفلز . ويشتمل الإمتزاز الكيميائي عموماً على انتقال الإلكترونات بين سطح الفلز والغاز الذي يعاني الإمتزاز على السطح ، ولو أن هذا الانتقال يكون جزيئياً في غالب الأحيان . أما اتجاه انتقال الإلكترونات من الفلز إلى جزيئات أو ذرات الغاز . وينجم عن انتقال الإلكترونات تكوين دقائق ثنائية القطب (Dipoles) على سطح الفلز ، وتكون شحنة الدقيقة سالبة في جهتها البعيدة عن الفلز . لتوضيح ذلك يفرض إمتزاز غاز ثنائي الذرة مثل x_2 كيميائياً على سطح الفلز M كما في :



والجزيئية x_2 تعاني امتزازاً كيميائياً على سطح الفلز M في الخطوة (أ) ثم لا تلبث أن تتكون الدقائق ثنائية القطب كما في (ب) نتيجة انتقال الإلكترونات من الفلز إلى الذرات الممتزة . ويلاحظ أن x حاملة لشحنة سالبة نتيجة هذا الانتقال بينما تتركز الشحنة الموجبة على الذرة الفلزية القريبة منها . ويمكن القول هنا بأن الجزيئية x_2 عانت امتزازاً كيميائياً مصحوباً بالتفكك على سطح الفلز M مع تكوين دقائق ثنائية القطب على السطح . وقد تكون الجزيئية ثنائية الذرة غير متجانسة مثل xy وعندئذ يشتمل إمتزازها الكيميائي على حالتين :



والواضح أن الجزئية xy التي تعاني إمتزازاً كيميائياً كما في الحالة (a) تشفكك إلى نوعين من الدقائق ثنائية القطب . يشتمل النوع الأول على x والآخر على y . وقد يكون ارتباط أحد النوعين أقوى بالفلز من النوع الآخر عندما تكون حرارة إمتزازه أكبر قياساً بحرارة إمتزاز النوع الثاني . وعندما يحدث مثل هذا الاختلاف في حرارة الإمتزاز وبالتالي في قوة الارتباط بسطح الفلز ، فإن الدقيقة التي تمتاز بارتباط أقوى تعمل على إزاحة الدقائق الممتزة من النوع الذي يمتاز بارتباط أضعف وتحل محلها . ويمكن توضيح ذلك بإمتزاز HCl على سطح الحديد ، حيث تعاني جزيئات HCl إمتزازاً كيميائياً مصحوباً بالتفكك وتكون دقائق H^+ و Cl^- على سطح الحديد . ولما كانت حرارة إمتزاز الكلور أكبر مما للهيدروجين فإن للكلور ميل أقوى للارتباط بالسطح وتعمل ذرات الكلور على إزاحة ذرات الهيدروجين الممتزة على السطح والإحلال محلها . فالعامل المهم في موضوع تفاعل الإزاحة هذا على السطح هو الاختلاف في حرارة الإمتزاز . وينشأ مجال كهربائي شدته F (فولت على السنتيمتر) على سطح الفلز بسبب تكوين الدقائق ثنائية القطب ، وتتوقف شدة هذا المجال على جهد السطح v (بالفولت) وسمك طبقة الإمتزاز x (بالسنتيمتر) ، حيث أن :

$$F = v/x \dots\dots\dots (15)$$

وبلاحظ في هذه العلاقة أنه عند ثبوت قيمة v تزداد قيمة F كلما قلت قيمة x ، أي أن المجال الكهربائي يكون شديداً عندما يكون سمك طبقة الإمتزاز الكيميائي قليلاً . وقد درس العاملان كاهنبرهرا وموط عام 1948 دور مثل هذا المجال الكهربائي في أكسدة الفلزات . إذا أن مثل هذا المجال يعمل على تقليل طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل . وأن التفاعل يسير بسرعة أكبر بوجود مثل هذا المجال .

يقصد بالاندماج (Incorporation) التفاعل الذي يلي الإمتزاز الكيميائي لغرض تكوين أكثر من طبقة من ناتج الإمتزاز . إن اندماج الأوكسجين في الحديد يلي الإمتزاز الكيميائي للأوكسجين على سطح الحديد وينتج عنه تكوين أو أكسيد الحديد الذي

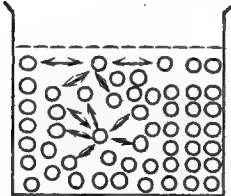
يزيد سمكه على سمك طبقة الإمتزاز الكيميائي . ويحدث الاندماج الكيميائي بسبب انتقال الكاتيونات الفلزية ومن خلال طبقة الإمتزاز إلى السطح كى تتعرض إلى الغاز . وقد يحدث أيضاً وينطاق أقل من خلال انتقال الغاز إلى داخل الفلز عبر طبقة الإمتزاز . الكاتيونات عموماً أصغر من الأيونات ، ولذا كان انتشار وانتقال الكاتيونات أسهل من الأيونات . ويمكن توضيح هذه النقطة بالاستعانة بالإمتزاز الكيميائي للأوكسجين على فلز النيكل . ونظراً لميل الأوكسجين الكبير نحو الفلز فإن تفاعل هذا الغاز لا يقتصر على الإمتزاز الكيميائي وتكوين طبقة الأوكسجين المتمزة على سطح الفلز ، بل أن التفاعل يستمر وبشدة لتكوين أوكسيد النيكل بسمك عدة طبقات . ولما كان نصف قطر أيون النيكل Ni^{2+} هو 0.7 أنجستروم ونصف قطر الأوكسجين O^{2-} هو 1.4 أنجستروم لذا كان انتشار كاتيونات النيكل ضمن الهيكل البلورى لأوكسيد النيكل أسهل من انتشار وانتقال أيونات الأوكسيد .

وتتسرب أيونات النيكل من خلال طبقة الأوكسيد إلى سطح الأوكسيد المتعرض لغاز الأوكسجين حيث يعمل هذا الانتقال الأيونى على استمرارية التفاعل . فالعملية بالنسبة للأوكسجين هى اندماج رغم أنها تتم من خلال انتشار كاتيونات النيكل ، وأن أيونات الأوكسجين المتكونة تستقر فى المواقع الطبيعية لهيكل أوكسيد النيكل البلورى . وتتطلب عملية الإندماج إلكترونات تصل هى الأخرى إلى المنطقة التى يجرى فيها التفاعل . والواضح إذن أن الاندماج المشتمل على تكوين أوكسيد النيكل يتطلب نقل الكاتيونات والإلكترونات من داخل الفلز والأوكسيد إلى السطح الذى يتم فيه التفاعل الذى يتمثل بسطح الأوكسيد المتعرض للأوكسجين . وتفيد دراسة حركية الإمتزاز والاندماج فى معرفة أى الخطوتين تكون هى المقررة لسرعة التفاعل .

الفصل الخامس، الإمتزاز في المحلول

الشّد السطحي Surface Tension :

عندما يكون سائل كالماء في إناء بدرجة حرارة الغرفة كما في الشكل (١) فإن جزيئية السائل الواقعة ضمن هيكل السائل والبعيدة عن سطحه وعن جدران الأناء تكون عادة محاطة بجزيئيات السائل من جميع الجهات ، وهى تنجذب نحو الجزيئيات المحيطة بها بصورة متساوية . أما الجزيئية الواقعة على سطح السائل المتعرض للهواء فإنها تنجذب من قبل جزيئيات السائل المحيطة بها من الجانبين والأسفل أكثر مما تنجذب نحو جزيئيات بخار السائل الواقعة فوقها . والمعلوم أن جزيئيات بخار السائل الواقعة فوق سطح السائل تكون فى المعدل أقل من جزيئيات السائل المحيطة بها من الجانبين والأسفل . وعلى هذا الأساس تكون محصلة جذب جزيئيات السائل لجزيئية السائل الواقعة على السطح أكبر من محصلة جذب جزيئيات البخار للجزيئية : ونتيجة لاختلاف محصلتى الجذب هذه فإن سطح السائل يميل إلى الانسحاب نحو الداخل وإلى التقلص إلى أصغر مساحة ممكنة . وهذا يفسر كون قطرات السائل وفقااعات الغاز بأشكال كروية ، حيث تكون المساحة السطحية على أصغرها .



شكل (١) قوى التجاذب لجزيئية السطح
قياساً بجزيئيه داخل السائل

وإذا أزيد تقييد وتوسيع مساحة السطح فإنه لابد من بذل شغل لغرض إخراج جزيئيات السائل من داخل هيكل السائل إلى السطح وما يترتب على ذلك من مقاومة قوة الجذب الداخلية . والشغل اللازم لزيادة مساحة السطح بمقدار وحدة المساحة يدعى بطاقة السطح (Surface Energy) أو الطاقة الحرة للسطح (Surface Free Energy) .

حيث أن ميل سطح سائل للتقلص إلى أصغر مساحة ممكنة توضح للطاقة الحرة للسطح ، إذ أن هذه العملية التلقائية التى تتم عند ضغط ثابت ودرجة حرارة معينة تكون عادة مصحوبة بنقص فى الطاقة الحرة .

وأن سطح أى سائل يكون فى حالة شد وتوتر بسبب ميل السطح نحو التقلص والانكماش إلى أصغر مساحة ممكنة . فإذا حدث قطع على امتداد أى بُعد على السطح

فإنه يستلزم تسليط قوة من أجل مسك الأجزاء المنفصلة معا ، وتناسب هذه القوة مع طول القطع . وتدعى هذه القوة بالنسبة لوحدة الطول بالشد السطحي ويعبر عن الشد السطحي (Surface Tension) بالرمز γ ويعرف بأنه القوة المؤثرة على امتداد سطح سائل بزاوية قائمة لأى بعد . وللشد السطحي نفس وحدات طاقة السطح ويعبر عنه بالجول على المتر المربع .

ونظراً للميل التلقائي لسطح سائل على التقلص فإنه يسلك كما لو كان غشاءً مطاطياً قابلاً للتمدد والتقلص . وهذا التشبيه يجب أن يستعمل بحذر لوجود الفرق الواضح بين سطح سائل والغشاء المطاطي . فالشد في غشاء يزداد عادة بزيادة مساحته السطحية ، بينما يكون الشد السطحي مقداراً ثابتاً . إضافة إلى هذا فإن تناقص المساحة السطحية لسائل ينجم كما ذكر سابقاً من التجاذب جزيئيات السطح نحو الداخل ، في حين يبقى عدد الجزيئيات عند تقلص غشاء مطاطي مقداراً ثابتاً ، وأن التقلص يتم على حساب المسافات التي تفصل بين الجزيئيات ، إذ تصغر هذه المسافات مع عملية التقلص .

ويترتب على وجود الشد السطحي عند سطح سائل موضوع فى إناء أو أنبوب أن يكون الضغط المسلط على الجهة المقعرة (Concave Side) أكبر من الضغط عند الجهة المحدبة (Convex Side) للسطح ولا تتكون فقاعات إلا إذا تجاوز الضغط المؤثر فى الجهة المقعرة حداً معيناً ، وأن قوة الشد السطحي عند سطح السائل هي التي تقرر التوازن عند السطح . بتصوّر فقاعة غاز كروية الشكل داخل السائل أو بفترض أن الفقاعة قد قطعت بواسطة مستوى خيالي إلى نصفين كما فى الشكل (٢) . فإذا كان ΔP يمثل زيادة الضغط داخل الفقاعة الكروية فسيكون هناك ميل لانفصال النصفين عن بعضهما وابتعادهما عن بعض بقوة F التي تساوى ضرب زيادة الضغط ΔP فى مساحة الدائرة πr^2 بإعتبار r نصف قطر الكرة ، حيث :

$$F = (\Delta P) (\pi r^2) \quad (1)$$



وتتوازن هذه القوة بواسطة الشد السطحي γ المؤثر على امتداد محيط الدائرة $2 \pi r$ والذي يعمل على جمع نصفى الكرة معاً ، حيث يكون :

$$P = (\gamma) (2 \pi r) \quad (2)$$

شكل (٢) القوى داخل الفقاعة الكروية الشكل

وتتساوى القوتان عند السطح عند بلوغ الإتزان ، بحيث أن :

$$\Delta P = 2\gamma / r \quad (3)$$

وهذه العلاقة تعبر عن زيادة الضغط داخل الفقاعة الكروية والمؤثرة في الجهة المقعرة ، ويلاحظ أن فرق الضغط يتناسب عكسياً مع نصف قطر الفقاعة ، حيث أن فرق الضغط يكون كبيراً جداً داخل الفقاعات الصغيرة . وتعلل هذه الحقيقة ظاهرة التسخين الحارق (Super Heating) والضربات الشديدة (Eumping) التي تحدث داخل السائل المسخن إلى درجة الغليان . إذ تتكون فقاعات صغيرة جداً تقرب من حجوم الجزيئات ، ويكون الضغط اللازم لتكوين مثل هذه الفقاعات كبيراً جداً مما يؤدي إلى حدوث الضربات والحركات العنيفة داخل السائل . كما وترتفع درجة حرارة السائل فوق درجة الغليان العادية كي يزداد الضغط البخاري للسائل إلى الحد الذي يساعد على تكوين الفقاعات الصغيرة جداً . وعندما تنمو الفقاعات في الحجم يحدث تمدد فجائي للبخر تنجم عنه الضربات والصدمات . وإذا وجدت سطوح خشنة داخل السائل فإنها تساعد على نمو الفقاعات قبل اجتياز السائل لدرجة غليانه الاعتيادية ، ويقل تبعاً لذلك فرق الضغط داخل الفقاعات ونقل بالتالي الضربات العنيفة داخل السائل .

يمكن استخلاص تعريف للشد السطحي بالاستعانة بالشكل (3) الذي يمثل اطاراً من سلك معدني مرتب بشكل مكعب ، ويستخدم المكعب لغرض تمديد غشاء من الصابون . أن القوة اللازمة لتمديد الغشاء أو طبقة السائل المحصورة داخل الاطار تتناسب مع طول المكعب l . وبالنظر لوجود سطحين للغشاء فإن الطول الكلي يكون $2l$ ، وتكون القوة f اللازمة للتمديد :

$$f = \gamma (2l) \quad (4)$$

ويسمى ثابت التناسب γ بالشد السطحي (Surface Tension) . وينظر إلى γ بأنه القوة المؤثرة على سطح له وحدة الطول . والشغل اللازم لتحريك المكعب لغرض تمديد الغشاء مسافة dx هو fdx ، أي $2l\gamma dx$ ويكون التغير في مساحة الغشاء $2l dx$ ، وعلى هذا فإن الشد السطحي :

$$\gamma = \frac{2l\gamma dx}{2l dx} = \frac{\text{الشغل}}{\text{التغير في مساحة الشغل}}$$

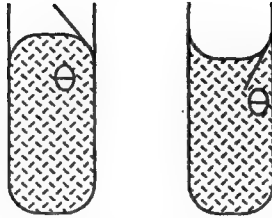
ويمكن من هذه العلاقة تعريف الشد السطحي بدلالة الطاقة لوحدة مساحة السطح .



شكل (٢) سلك مكبس وهو يدعم ششاء صلبون

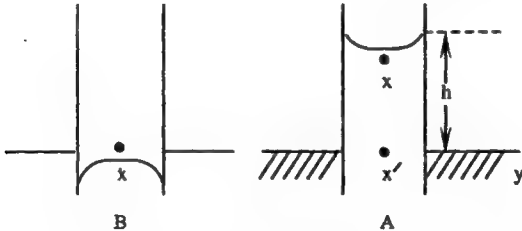
الخاصية الشعرية Capillarity :

تميل جزيئات سائل موضوع في أنبوبة شعرية إلى الإنجذاب نحو جدران الأنبوب ، سيما بالنسبة للجزيئات القريبة من الجدران كما هو الحال بالنسبة للماء الموضوع في أنبوبة شعرية . أن جزيئات السائل الواقعة على سطح الأنبوب والقريبة من الجدران تنجذب نحو الجدران أكثر من انجذابها نحو جزيئات السائل المحيطة بها من الجانب والأسفل . ولما كان سطح السائل يميل إلى التقلص بفعل الشد السطحي فإنه يترتب على هذا اقتصار هذا التقلص على جزيئات السطح البعيدة عن جدران الأنبوبة الشعرية . ونتيجة لإنجذاب جزيئات سطح السائل نحو الداخل وإنجذاب جزيئات السطح القريبة من الجدران نحو جدران الأنبوبة فإن سطح السائل يأخذ شكل انحناء ويتقعر سطح السائل نحو الخارج ، حيث يلامس السطح بخار السائل . وعندما ينعدم ميل جزيئات السائل كما في حالة الزئبق نحو جدران الأنبوبة الشعرية فإن سطح السائل ينجذب نحو الأعلى حيث يلامس السائل بخاره . وعلى هذا فإن نوع انحناء سطح السائل يتوقف على طبيعة السائل وعلى مدى ميل جزيئات السطح نحو جدران الأنبوبة الذي يحتوي على السائل . وعند وجود ميل لجزيئات السائل نحو جدران الإناء فيقال للسائل عندئذ بأنه يبلل (Wet) الجدار ، ويكون تقعر السطح نحو البخار والهواء الملامس للسطح . ويشير انعدام ميل جزيئات السائل نحو جدران الإناء إلى عدم قدرة السائل لتبليط وترطيب الجدران ويكون سطح السائل عندئذ محدباً كما في الشكل (٤) ، ولتجد الزاوية المحصورة بين السائل و سطح الصلب في هذه الحالة أكبر من 90° في حين أن الزاوية في الحالة السابقة حيث يبلل السائل جدران الإناء أقل من 90° .



شكل (٤)

إذا وضع سائل في أنبوب شعري فإن السطح يكون منحنياً ، ويكون نصف قطر الانحناء صغيراً . وعلى هذا ينشأ فرق في الضغط (ΔP) على جانبي الانحناء . وعند تصور أن الأنبوبة الشعرية مغمورة في سائل من النوع الذي يبيلل جدران الأنبوبة كالماء . يكون سطح الماء في الأنبوبة الشعرية مقعراً نحو الأعلى حيث يلامس السطح بخار الماء كما في الشكل (٥) .



شكل (٥) الخاصية الشعرية

يكون الضغط عند نقطة x الواقعة تحت السطح مباشرة (الشكل A) أقل مما في فضاء بخار الماء الواقع فوق التقرع مباشرة وذلك بمقدار $2\gamma/a$ حيث a نصف قطر الانحناء و γ الشد السطحي للسائل . أما عند نقطة y حيث يكون السطح أفقياً ويكون نصف قطر الانحناء كبيراً فسيكون هناك فرق صغير في الضغط عند جانبي السائل الموضوع في الإناء . ولما كان الضغط في فضاء البخار فوق x يجب أن يكون مشابهاً للضغط فوق y ينتج إذن أن الضغط تحت سطح السائل عند y لابد أن يكون

أكبر من الضغط عند x بمقدار $2\gamma/a$. ونتيجة لكون الضغط عند y أكبر من الضغط عند x فإن السائل يندفع نحو الأعلى في الأنبوبة الشعرية . ويحدث اتزان عندما يصبح سطح السائل في الأنبوب الشعري على ارتفاع h فوق سطح السائل في الإناء . ويكون الضغط عند x' مشابهاً للضغط عند y بسبب عمود السائل فوق x' . والضغط الهيدروستاتيكي لعمود السائل h هو hgd بإعتبار g عجلة الجاذبية الأرضية و d الكثافة . وهذا الضغط الهيدروستاتيكي يكافئ فرق الضغط بين x و y والبالغ

$$hgd = 2\gamma/a \quad (5) \quad \text{أى أن :}$$

$$\gamma = \frac{1}{2} hgd \quad (6) \quad \text{وأن}$$

ويرتبط نصف قطر (a) إنحناء سطح السائل بنصف قطر (r) الأنبوب الشعري بالعلاقة :

$$a/r = \cos \theta \quad (7)$$

حيث θ زاوية التماس (Contact Angle) المشار إليها في الشكل (٤) فإذا كان سطح السائل في أنبوبة شعرية زجاجية على شكل نصف كرة ، تصبح زاوية التماس بين السائل والزجاج صفراً تقريباً ، ولذا فإن $\cos \theta = 1$ ، وبذا تكون المعادلة (6)

$$\gamma = \frac{1}{2} hgd \quad (8) \quad \text{كالآتي :}$$

وتنطبق هذه المعادلة على ارتفاع الماء وبعض السوائل الأخرى في الأنابيب الشعرية .

والسوائل التي لا تبلل جدران الأنبوبة الشعرية الزجاجية فإن سطحها يكون محدباً نحو الأعلى ، ويكون الضغط في السائل تحت التحذب مباشرة أكبر مما فوق التحذب . ويميل مستوى مثل هذه السوائل إلى النزول إلى أقل من مستوى السائل المحيط به (الحالة B) في الشكل (5) . والمعادلة (8) تبقى قابلة للتطبيق على سلوك مثل هذه السوائل في الأنابيب الشعرية . ويميز h عندئذ عن مقدار انخفاض مستوى السائل في الأنبوبة الشعرية عن مستوى السائل المحيط به في الإناء . ويلعب الشد السطحي دوراً بارزاً ومهماً في صعود ونزول السوائل في الأنابيب الشعرية ، وهذه هي الخاصية الشعرية Capillarity وتستخدم عملية صعود سائل في أنبوبة شعرية لقياس الشد السطحي للسائل . يقاس ارتفاع عمود السائل (h) في الأنبوبة الشعرية المغمور في السائل إلى عمق معين . فإذا عرف نصف قطر الأنبوبة الشعرية (r) وعرفت كثافة السائل (d) فإن بالإمكان عندئذ إيجاد الشد السطحي للسائل باستخدام العلاقة (5) .

ولفرض تفادى تقدير r واستعماله في المعادلة (8) فإنه تجرى مقارنة ارتفاع سائل في أنبوبة شعيرية بارتفاع سائل آخر قياسى كالماء أو البنزين الذى يكون شدة السطحي معلوماً . فإذا كان ارتفاع السائل المراد إيجاد شدة السطحي γ هو h وكثافته بدرجة حرارة معينة هي d فإن :

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{hd}{h_0 d_0} \quad (9)$$

حيث d_0 كثافة السائل القياسى عند نفس درجة الحرارة والذى يبلغ شدة السطحي γ_0 وارتفاعه في نفس الأنبوب الشعري هو h_0 .

وتستخدم كتلة (m) قطرة من سائل متساقط من نهاية أنبوبة عمودية على هيئة قطارة لى تقدير الشد السطحي للسائل . إذ أن الكتلة m تتناسب مع الشد السطحي γ للسائل . وتدعى هذه بطريقة وزن القطرة (Drop Weight Method) . وتقارن كتلة قطرة لسائل (m₁) المراد إيجاد شدة السطحي γ_1 بكتلة قطرة من سائل قياس (m₂) الذى يعرف شدة السطحي γ_2 عند نفس الظروف ، حيث :

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad (10)$$

فإذا كان أحد السائلين قياسياً كالماء أو البنزين فإنه بالإمكان الاستعانة بشدة السطحي وبكتلة قطرة منه لى إيجاد الشد السطحي لسائل آخر ، وذلك من معرفة كتلة قطرة من هذا السائل .

تأثير درجة الحرارة على الشد السطحي :

يقل الشد السطحي لسائل عموماً مع تزايد درجة حرارته . وبين العالم أوتفوس العلاقة بين طاقة السطح المولارية (Molar Surface Energy) ودرجة الحرارة وهى مبنية على فكرة الحالات المتناظرة . فإذا كان v يمثل الحجم النوعى لسائل (أى مقلوب كثافته) و M وزنه الجزيئى فإن Mv يمثل الحجم المولارى (Molar Volume) . فإذا اعتبر السائل كروياً فإن مساحة الكرة تتناسب مع المقدار Mv ، وحاصل ضرب المساحة السطحية المولارية هذه بالشد السطحي γ للسائل يعبر عن طاقة السطح المولارية للسائل $\gamma (Mv)^{2/3}$. واستناداً إلى Botvos فإن هذه الكمية تتغير خطياً مع درجة الحرارة t وفق المعادلة :

$$\gamma (Mv)^{2/3} = a - kt \quad (11)$$

حيث k ثابتين و t درجة الحرارة المتوية . وتقدر قيمة a بناءً على أنه عند درجة الحرارة الحرجة t_c عندما يختفى السطح الفاصل بين سائل وبخاره المشبع يصبح الشد السطحي مساوياً للصفر ، وتصبح العلاقة الأخيرة في هذه الدرجة الحرارية كما في :

$$0 = a - kt_c$$

$$a = kt_c \quad (12) \quad \text{وأن :}$$

وبذلك تحول المعادلة (11) إلى الشكل التالي :

$$\gamma (Mv)^{2/3} = k (t_c - t) \quad (13)$$

تركيب وضبيعة أغشية اسطح :

إذا فرضنا أن مقداراً قليلاً من حامض الستيريك (Stearic Acid) $CH_3 (CH_2)_{16} COOH$ قد أضيف إلى كمية من الماء الموضوع في إناء . تنتشر جزيئات الحامض على سطح الماء ، وإذا كان مقدار الحامض المضاف كافياً لتغطية سطح الماء بصورة كاملة ، فإن سطح الماء يصبح مغطى بغشاء رقيق من حامض الستيريك . وترتبط مجموعة الحامض بجزيئات الماء الواقعة على السطح بسبب التجاذب الكهربائي بين المجموعة وجزيئية الماء . أما السلسلة الهيدروكربونية في جزيئية حامض الستيريك فإنها تتجه نحو الخارج وتبقى معلقة في الهواء المحيط بـ سطح الماء . وهكذا تنتظم جزيئات حامض الستيريك فوق سطح الماء ، بحيث تكون النهايات الهيدروكربونية متجهة نحو الخارج بعيدة عن سطح الماء بينما ترتبط المجموع الحامضية بجزيئات الماء الواقعة أو القريبة من السطح . وتسمى مثل هذه الطبقة من جزيئات حامض الستيريك المرتبة على سطح الماء بغشاء السطح أو رق السطح (Surface Film) وتمتاز الأحماض العضوية التي تشتمل على سلاسل هيدروكربونية طويلة بقابلية تكوين أغشية السطح غير القابلة للذوبان في الماء . والواقع أن السلسلة الهيدروكربونية للحامض تعميق ذوبان الحامض في الماء . أما الأحماض العضوية التي تشتمل على سلاسل هيدروكربونية قصيرة فإنها عادة تذوب في الماء ، ولذا فإنها لا تمتلك القدرة على تكوين أغشية السطح غير القابلة للذوبان في الماء . وعموماً فإن المواد التي يقع عليها الاختيار لتكوين أغشية السطح لابد أن تكون تلك التي تمتلك فعالية السطح (Surface Activity) . ويمكن الإفادة من ظاهرة تكوين أغشية السطح في التعرف على الأبعاد الجزيئية للمواد المختلفة التي تمتاز بفعالية السطح .

وهكذا فإن حركة جزئيات حامض الستريك على سطح الماء تشتمل على حركة غشاء السطح ، وزيادة رص جزئيات الحامض في هذا الغشاء . وتحسب مساحة الجزئية الواحدة من حامض الستريك من حاصل قسمة مساحة غشاء السطح على عدد جزئيات حامض الستريك الموجودة في الغشاء . وتقدر مساحة غشاء السطح بالاستعانة بالتدرجات الموجودة على حافات الخوض ، أى الأبعاد المحصورة بين الحاجز الثابت والحاجز القابل للحركة . أما عدد جزئيات حامض الستريك فيتم تقديره إما من وزن أو من حجم الحامض وكثافته في درجة حرارة القياسات .

ويفترض أن يشتمل غشاء السطح على جزئيات حامض الستريك . فإذا افترض أن الحجم الذى يشغله عدد الموكادو من جزئيات حامض الستريك مكافئاً لحجم مول من سائل حامض الستريك ، فإن :

$$\text{حجم } N \text{ من جزئيات حامض الستريك} = \frac{M}{d} = \frac{284}{0.85} = 330 \text{ سم}^3$$

باعتبار M الوزن الجزيئى الغرامى (284) لحامض الستريك و d كثافة الحامض 0.85 جم / سم³ في درجة الحرارة الاعتيادية . وهكذا فإن حجم جزئية واحدة من حامض الستريك :

$$\frac{M}{d} \cdot \frac{1}{N} = 550 \text{ Å}^2$$

وتحتوى السلسلة الهيدروكربونية في جزئية حامض الستريك على (17) ذرة كربون وإذا افترض أن قطر كل ذرة في السلسلة في حدود 1.25 انكستروم ، فإن طول السلسلة الهيدروكربونية يكون في حدود :

$$(17) (1.25) = 21 \text{ Å}$$

وعلى فرض أن مجموعة الحامض (COOH -) تكون غير ظاهرة وتنغمر في الماء ، فإن مساحة المقطع العرضى للجزئية حامض الستريك تكون :

$$\frac{550}{21} = 26 \text{ Å}^2$$

والقيمة الحسابية هذه المبنية على الوزن الجزيئى الغرامى والكثافة والأبعاد الذرية تتفق إلى حد كبير مع القيمة 20.5 المستخرجة عملياً بطريقة ميزان السطح .

ضغط الغشاء والقوانين الغازية ،

قد ينخفض الشد السطحي لسائل نتيجة ذوبان مادة معينة فيه ، والمادة المذابة تتركز عندئذ على السطح أو السطح البنى أكثر مما في المحلول . ويعنى هذا امتزاز المادة على سطح (أو سطح البنى) السائل . وقد يكون مقدار الإمتزاز كافياً لتكوين

غشاء على سطح السائل بسمك جزئية على امتداد مساحة السطح . إن مثل هذه الطبقة الأحادية الجزيئية على سطح السائل (أو عند السطح بين سائلين) تسط ضغطاً π يدعى بضغط الغشاء (Film Pressure) تقدر كميته بالعلاقة :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (14)$$

حيث γ_0 الشد السطحي للسائل النقي و γ الشد السطحي للمحلول ، أى للسائل بعد إذابة مادة معينة فيه . ويكون هذا الضغط ذا بعدين (Two-Dimensional) أى أن تأثيره يقتصر على بعدين ، وهما بعدى السطح ، بعكس الضغط الاعتيادى الذى تسطه جزيئات غاز الذى يمتد تأثيره إلى ثلاثة أبعاد فى الفضاء . وتكون وحدة ضغط الغشاء π بدلالة النيوتن على المتر ، بينما تكون وحدة الضغط لغاز هـى النيوتن على المتر المربع (أو الداين على السنتيمتر المربع حسب النظام القديم) .

وإذا اعتبر هو حاصل قسمة عدد مولات المادة المذابة فى وحدة السطح ، وعندما تكون كمية المذاب مولاً واحداً فإن $1/A =$ حيث A مساحة السطح أى أن :

$$\pi A = RT \quad (15)$$

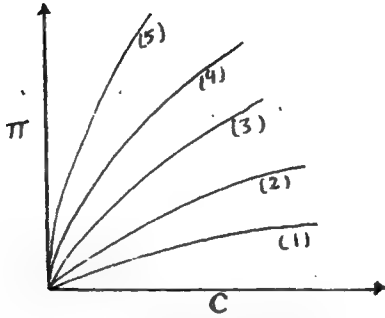
وهذه المعادلة شبيهة بقانون الغازات $PV = RT$ بالنسبة لمول واحد من غاز مثالى .

يستنتج من المعادلة (15) أن غشاء السطح المتكون على سطح سائل فى المحاليل المخففة يخضع لمعادلة الحالة (State Equation) المعبرة عن غاز مثالى على بعدين (Two-Dimensional Ideal Gas) ويبين الشكل (6) تزايد ضغط الغشاء بالنسبة لسلسلة من محاليل الكحولات المائية مع تزايد تركيز C للكحولات .

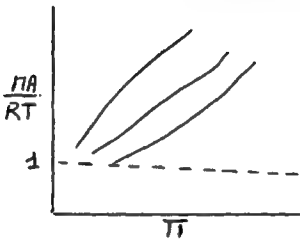
والشكل (7) يبين علاقة ضغط الغشاء بلوغارتم التركيز لنفس الكحولات . أما الشكل (8) فإنه يبين تغير ضغط الغشاء π مع المقدار A/RT . ويمكن كتابة المعادلة (15) بالنسبة لجزيئية واحدة كما يلى : (16)

$$\pi \sigma = kT$$

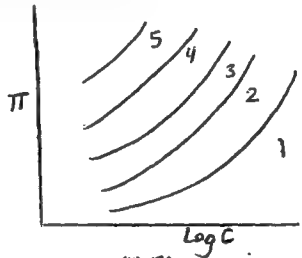
حيث σ تشير هنا إلى المساحة التى تشغلها الجزيئية الواحدة فى غشاء السطح أما A فكانت تشير إلى المساحة التى تنتج من مول واحد من الجزيئات فى غشاء السطح . ويبين الشكل (9) علاقة الضغط π بـ σ .



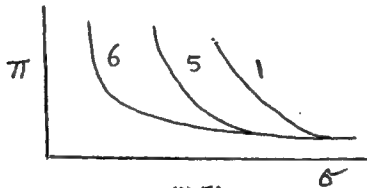
شکل (۶) علاقه ضغط الفشاء بالتركيز
بالنسبة لکحولات ذائبة بالماء،
(۱) کحول پېروثیلی (۲) کحول آمیلی (۳) کحول هکسیلی
(۴) کحول هپتیلی (۵) کحول اوکتیلی



شکل (۸)



شکل (۷)



شکل (۹)

ويمكن كتابة المعادلة (15) بالنسبة لـ n من المولات كما في :

$$\pi A = nRT \quad (17)$$

ولما كان $n = W/M$ ، حيث W وزن المادة المذابة و M وزنها الجزيئي فإن يقاد من هذه المعادلة ، وكذلك المعادلة (16) في تقدير الوزن الجزيئي للبروتينات . حيث تنشر كمية صغيرة ومعلومة من البروتين على سطح سائل ، بحيث يكون البروتين غشاء غير قابل للذوبان على سطح السائل . فإذا كان وزن البروتين قليلاً ، بحيث يصبح اعتبار المحلول مخففاً ، وبذلك تتحقق ظروف الغاز المثالي على بعدين ، ويصبح عندها تطبيق المعادلة (17) واعتبار A مساحة غشاء السطح و W وزن البروتين ، ويقاس ضغط الغشاء π باستخدام ميزان السطح . وقد ساعدت هذه الطريقة على إيجاد الوزن الجزيئي لزال البيض والبالغ 40.000 ، وهذا الرقم يتفق مع الوزن الجزيئي للالبومين المستخرج الطرق الأخرى .

يلاحظ في الشكل (8) أن قيمة $\pi A/RT$ تقترب من الواحد الصحيح في الضغوط المنخفضة القريبة من الصفر ، بينما تزداد قيم المقدار $\pi A/RT$ مع تزايد الضغط π مما يدل على المجهد عن السلوك المثالي . أن سلوك غشاء السطح كغاز مثالي ذي بعدين يكون فقط في القيم المنخفضة للضغط π حتى تقترب القيمة من الصفر ، ويبعد السلوك الغازي لغشاء السطح عن المثالية بتزايد ضغط السطح π . والأشكال البينية في الشكل (9) نتيجة رسم علاقة π مع σ شبيهة بسلوك الغازات في الضغوط العالية والدرجات الحرارية التي تزيد على الدرجة الحرجة . وهذا الشبه يتيح صياغة العلاقة التالية بالنسبة للسلوك غير المثالي :

$$\pi (A - A^*) = qRT \quad (18)$$

باعتبار A^* له مفهوم المساحة المستتة للمول الواحد وأن q مقياس لقوى التجاذب . ويمكن كتابة هذه المعادلة كما في :

$$\pi A/RT = (A^*/RT) \pi + q \quad (19)$$

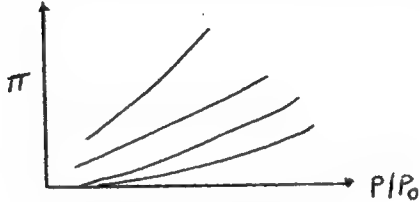
وهناك صيغ أخرى لمعادلة الغاز غير المثالي على بعدين :

$$\pi (A - A^*) = RT \quad (20)$$

والمعادلة التالية الشبيهة بمعادلة فاندرفال :

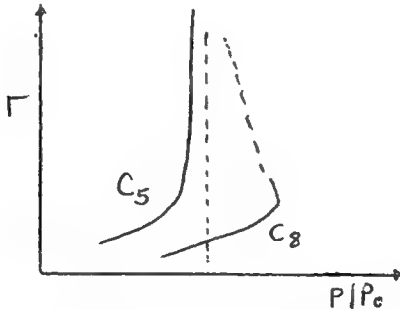
$$(\pi + a/A^2) (A - A^*) = RT \quad (21)$$

وقد يحدث الامتزاج على سطح سائل من الحالة البخارية بدلاً من المحلول . ويبين الشكل (10) تزايد قيم π ، أو انخفاض الشد السطحي عند تعريض الماء إلى أبخرة الهيدروكربونات ، باعتبار P° ضغط البخار المشبع للهيدروكربون السائل و P ضغط البخار المناظر للشد السطحي γ .



شكل (١٠) تزايد ضغط السطح وانخفاض الشد السطحي للماء في ١٥° مئوية بسبب امتزاج هيدروكربونات مختلفة على سطحه

ويمكن كذلك رسم المعلومات بدلالة علاقة γ مقابل P/P° كما في الشكل (11) .



شكل (١١) تيزوثيرم الامتزاج للبيثان والاكثان في ١٥° مئوية

الفصل السادس: دراسة الإمتزاز

آيزوثيرمات الإمتزاز:

عندما يعانى غاز ما إمتزازاً على سطح فى حرارة معينة ، فإنه يحدث فى الغالب إتران بين كمية الغاز التى عانت الإمتزاز على السطح والكمية التى بقيت فى الحالة الغازية ، يتضح من هذا أن كمية الإمتزاز فى درجة حرارة ثابتة تصبح فى حالة إتران مع ضغط الإتران للغاز الذى لم يعان الإمتزاز . وعند تزايد الإمتزاز يتحقق توازن جديد فى نفس درجة الحرارة بين الكمية الجديدة للإمتزاز والضغط الجديد للغاز المتبقى بحالة حرة . فهناك إذن ضغوط إتران مختلفة مناظرة لكميات الإمتزاز المتعاقبة على ذلك السطح فى درجة حرارة معينة . يستدل من هذا أن كمية الإمتزاز تعتمد على ضغط الإتران عند ثبوت درجة الحرارة ، وأن مثل هذه العلاقة تسمى بالآيزوثيرم والمشكلة تكمن فى صعوبة قياس ضغط الإتران فى حالات كثيرة كتلك التى تتعلق بالإمتزاز الكيميائى الذى يحدث بشدة ، حيث يصبح ضغط التوازن منخفضاً جداً ، إضافة إلى التفكك الذى قد يصاحب الإمتزاز الكيميائى سيما فى درجات الحرارة العالية . ويفيد الآيزوثيرم فى استخلاص معلومات مفيدة عن طبيعة الإمتزاز . ويفيد اعتماد الآيزوثيرم على درجة الحرارة فى الحصول على الكميات الثيرموديناميكية الخاصة بعملية الإمتزاز .

الإمتزاز الكيميائى يحدث عادة على السطح وأنه يجرى فى درجة حرارة معينة لحين اكتمال تغطية السطح بالمادة الممتزة على فرض أن التفاعل على السطح لا يشمل على عملية اندماج (Incorporation) أما فى حالة الإمتزاز الطبعمى فقد يستمر الإمتزاز حين يحويين طبقة إمتزاز بسنث عدة جزيئات . وهناك نقطة أخرى تخص حركية الدقائق الممتزة ، فقد تكون الدقيقة الممتزة حرة فى الحركة على السطح أو تكون مقيدة بموقع الإمتزاز ، بحيث تنحصر حركتها فى حدود الموقع نفسه . والغاز الذى يعانى إمتزازاً من النوع الأول ، أى عندما تكون جزيئاته الممتزة حرة الحركة على السطح ، فإنه يسلك على السطح سلوك غاز له القدرة على الحركة ضمن بعدين . وتقرر حالة الدقائق الممتزة على سطح نوع الآيزوثيرم الذى يمكن الحصول عليه عند الإمتزاز .

والإمتزاز المحدد بطبقة جزيئية واحدة على السطح له أهمية خاصة ، حيث يستبعد حدوث تفاعلات بين الدقائق المتمزة في التغطية المنخفضة للسطح . أى أنه عندما يكون جزء صغير من السطح فقط مغطى بالمادة فإن الدقائق تكون عادة متمزة على مواقع متبعثرة ومتباعدة عن بعضها البعض بحيث يستبعد أن تتأثر الدقائق ببعضها البعض . والغاز الذى يعانى مثل هذا الإمتزاز يسلك سلوك غاز له القدرة الحركية على بعدين ، بحيث يصح كتابة :

$$\phi A = nRT \quad (1)$$

حيث ϕ ضغط السطح وهو ضغط الغاز على بعدين ، A المساحة التى يشغلها الغاز المتمز ، n عدد مولات الغاز المتمز ، R ثابت الغاز و T درجة الحرارة المطلقة . ويمكن من هذه العلاقة التوصل إلى أيزوثيرم مناظر إلى قانون هنرى الخاص بذوبان الغازات فى السوائل ، ويدعى عندئذ بأيزوثيرم هنرى للإمتزاز والذى يعبر عنه بـ :

$$n = P \cdot \text{ثابت} \quad (2)$$

حيث تتناسب كمية الإمتزاز n مع ضغط الإمتزان p .

وقد استطاع لنكماير اشتقاق أيزوثيرم هنرى للإمتزاز من دراسة حركيات الإمتزاز والإبتزاز . وينطبق الأيزوثيرم المشتق على الإمتزاز الموقعى المحدد بطبقة جزيئية واحدة ، حيث تعانى الجزيئية إمتزازاً على موقع واحد وتتحدد حركته فى حدود الموقع ، بحيث تكون سرعة الإمتزاز (r_a) :

$$r_a = \sigma \frac{P}{(2 \pi m kT)^{\frac{1}{2}}} (1 - \theta) \exp (-E_a/RT) \quad (3)$$

حيث σ معامل التكثيف ، E_a طاقة تنشيط الإمتزاز . وبالنظر لعدم اعتمادية كل من σ و E_a على مدى التغطية (θ) . فإنه يصح الافتراض بعدم تأثر الدقيقة المتمزة بالجزيئات المتمزة الأخرى . وتكون سرعة الإبتزاز (r_d) :

$$r_d = \delta \theta \exp (-E_d/RT) \quad (4)$$

وعند حدوث الإمتزان تصبح :

$$\sigma (1 - \theta) \frac{P}{(2 \pi m kT)^{\frac{1}{2}}} \exp (-E_a/RT) = \delta \theta \exp (-E_d/RT) \quad (5)$$

$$\delta \theta \exp (-E_d/RT) \quad (6)$$

فإذا جعل :

$$b = \frac{\sigma}{\delta (2 \pi m kT)^{1/2}} \exp [-(E_a - E_d)/RT] \quad (7)$$

فإنه يمكن التوصل إلى العلاقة : (8)

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}$$

ويمكن تعريف θ بدلالة عدد المولات (n) المتمزة عند التغطية θ . والعدد الكلى للمولات (n_m) اللازمة لتكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح كما فى :

$$\theta = \frac{n}{n_m} \quad (9)$$

$$n = \frac{n_m P}{(1/b) + P} \quad (10) \quad \text{أو أن :}$$

وعند الضغوط الواطئة حيث $p \gg 1/b$ تتحول المعادلة (10) إلى الشكل التالى :

$$n = n_m bp = P \text{ (ثابت)} \quad (11)$$

وبذلك يتحول ايزوثيرم لنكماير إلى ايزوثيرم هنرى . أما فى الضغوط العالية

$$n = n_m \quad \text{حيث يكون } p \ll 1/b \text{ فإن :} \quad (12)$$

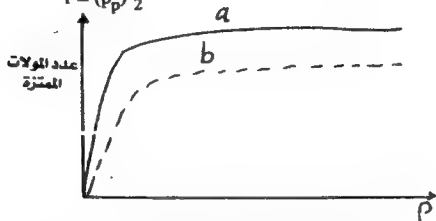
ويمكن الحصول على معلومات أوفى عن الثابت b من الاشتقاق الاحصائى حيث

$$b = \frac{h^3}{(2 \pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}} \cdot \frac{f_s}{f_g} \exp (q/RT) \quad (13) \quad \text{يكون :}$$

حيث f_g و f_s هما دالتا التجزئة للجزيئية فى الحالة المتمزة وفى الحالة الحرة على التوالى . ويعبر فرق الطاقة بين الحالتين عن حرارة الإمتزاز q . ويمكن تحديد ملامح ايزوثيرم لنكماير للإمتزاز من العلاقات (10) إلى (12) كما فى الشكل (1) . وتتقرر سرعة تصاعد ايزوثيرم لنكماير وفق المعادلتين (11) و (13) فى ضغوط الإمتزان المنخفض بدلالة حرارة الإمتزاز ودرجة الحرارة . ويعبر الشكل (1 - a) عن إمتزاز كيميائى قوى (عندما تكون q كبيرة) بينما الشكل (1 - b) عن إمتزاز ضعيف . ويحدث التغير عن a إلى b فى الشكل (1) بالنسبة لأى نظام إمتزاز وذلك بارتفاع درجة الحرارة .

وقد يكون الإمتزاز الكيميائي مصحوباً بالتفكك كما هو الحال عند إمتزاز الهيدروجين على الفلزات الانتقالية ، ويصبح ايزوثيرم لتكمبير للإمتزاز في مثل هذه الحالات كما في :

$$n = \frac{n_m (b_p)^{\frac{1}{2}}}{1 + (p_p)^{\frac{1}{2}}} \quad (14)$$



شكل (١) ايزوثيرم الإمتزاز من نوع لتكمبير

وينتج هذا بسبب اشترك موقعين لإمتزاز أو إمتزاز الجزيئية الغازية الواحدة ، حيث يصبح المقداران $(1 - \theta)$ و θ مساويين إلى $(1 - \theta)^2$ و θ^2 على التوالي في المعادلتين (3) و (4) . ولغرض معرفة فيما إذا كانت الجزيئية الممتزة تخضع لايزوثيرم لتكمبير المعبر عنه بالمعادلة (10) أو كما في (14) فإنه يمكن كتابة المعادلتين بأسلوب آخر كما في :

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{n_m b} + \frac{P}{n_m} \quad (15)$$

بالنسبة للجزيئية التي تعاني تفككاً عند الإمتزاز ، وكما في :

$$\frac{\frac{1}{P^2}}{n} = \frac{1}{n_m b^{\frac{1}{2}}} + \frac{\frac{1}{P^2}}{n_m} \quad (16)$$

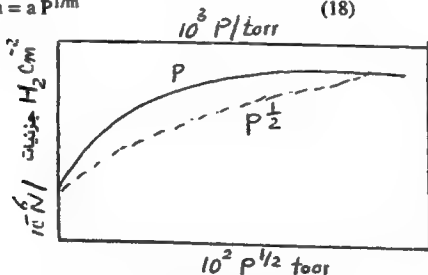
وتكون العلاقة بين قيم p/n و p في الحالة الأولى (المعادلة 15) خطية بينما تتحقق مثل هذه العلاقة الخطية من رسم قيم $P^{\frac{1}{2}}/n$ مقابل $P^{\frac{1}{2}}$ وفق المعادلة (15) .

وقد يتم إمتزاز الجزيئات على سطح معين بحالتين مختلفتين ، بالحالة الجزيئية والتفككة في آن واحد ، فإنه يمكن استخلاص معادلة عامة لوصف الأيزوثيرم وفق المعادلة التالية :

$$n = \sum_i \frac{n_{m_i} b_i P_i}{1 + b_i P} + \sum_j \frac{n_{m_j} (b_j P)^{\frac{1}{2}}}{1 + (b_j P)^{\frac{1}{2}}} \quad (17)$$

حيث n_{m_j} و n_{m_i} تعبران عن كميات الإمتزاز بالحالتين i و j على التوالي بحيث أن مجموع الكميتين يؤلف طبقة جزيئية واحدة على السطح ، b_j و b_i تعبران عن حالتى الإمتزاز بحرارتي إمتزاز مختلفتين . فالهيدروجين الممتز على النيكل يعانى نوعين من الإمتزاز الجزيئى والتفكك . فإذا رسمت مولات الغاز الممتز (n) على رق النيكل فى 273° مطلقة مقابل الجذر التربيعى للضغط المتوازن P تظهر علاقة خطية فى الضغوط المنخفضة ($P < 3 \times 10^{-3}$ torr) كما فى الشكل (2) . ويفترض عند وضع المعادلة (17) عدم تجانس سطح الإمتزاز ووجود مواقع مختلفة الطاقة على السطح ، ومع ذلك فإن للمواقع المختلفة حرارة إمتزاز ثابتة . وقد تختلف حرارة الإمتزاز بالنسبة للمواقع المختلفة مما يترتب عليها تغير قيمة b فى المعادلة (17) ، وعندئذ يجب إبدال حاصل الجمع بتكامل . وقد تختلف حرارة الإمتزاز مع المواقع وتغطية السطح ، كان تقل حرارة الإمتزاز بصورة لوغاريتمية ، حيث عند تكامل المعادلة (17) يمكن الحصول على العلاقة :

$$n = a P^{1/m} \quad (18)$$



الشكل (٢) تميزوثيرم الإمتزاز لنظام H_2/Ni فى درجة ٢٧٣ مطلقة

والتي تم التوصل إليها من قبل فرندلج ، ولذا يدعى الأيزوثيرم بأيزوثيرم فرندلج للإمتزاز . وقد تكون العلاقة بين حرارة الإمتزاز q ومدى التغطية θ خطية كما فى المعادلة :

$$q = q_0 (1 - \alpha \theta) \quad (19)$$

فإذا عوض عن المقدار q فى المعادلة (7) بما يساويه من المعادلة (19) .رجعل

$$q = -(E_a - E_d)$$

وباعتبار أن :

$$b_0 = \frac{\sigma}{\delta (2 \pi m kT)^{\frac{1}{2}}} \quad (20)$$

فإنه يستحصل على :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = b_0 P \exp [q_0 (1 - \alpha \theta) / RT] \quad (21)$$

ويأخذ لوغاريتم الطرفين وإعادة تنظيم المعادلة يستحصل على :

$$\ln P = - \ln [b_0 \exp (q_0 / RT)] + \frac{q_0 \alpha \theta}{RT} + \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (22)$$

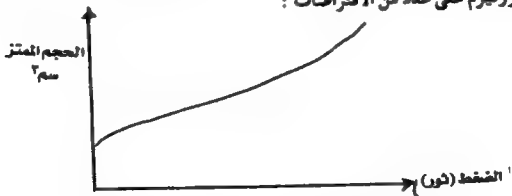
وتكون قيمة المقدار الوسطى في الجهة اليمنى من المعادلة (22) كبيرة بينما تكون قيمة المقدار الأخير قريبة من الصفر . وإذا عرض عن الجزء المحصور بين القوسين في المعادلة (22) A_0 فإن بالإمكان تحويل المعادلة إلى ايزوثيرم تيمكن للإمتزاز كما في :

$$n = n_m \frac{RT}{q_0 \alpha} \ln (A_0 P) \quad (23)$$

والمعادلة الأخيرة تعبر عن العلاقة اللوغاريتمية بين التغطية θ وضغط الإمتزاز P .

ويحدث غالباً في الإمتزاز الطبيعي أن يستمر الإمتزاز مع التغطية حين تكون طبقة متعددة الجزئيات على سطح الإمتزاز . وعندما يرسم n مقابل P فإن الإمتزاز يبدو كما لو كان قد وصل حد الثبوت أول الأمر ثم لا يلبث أن يزداد ثانية . ويبين الشكل (3) مثل هذا السلوك بالنسبة لإمتزاز النتروجين على السليكا .

وقد استطاع العلماء برونر (Bronrauer) وإيميت (Emmett) وتيلر (Teller) إيجاد ايزوثيرم لإمتزاز متعدد الجزئيات وسمى بإيزوثيرم بي . أي . تي . والذي يقاد منه (PET Isotherm) في إيجاد المساحة السطحية للمواد الصلبة المسامية . ويبين ايزوثيرم على عدد من الافتراضات :



الشكل (٢) إمتزاز النتروجين على السليكا بدرجة 77 مطلقاً

(١) أنه محاولة لتعميم العلاقة الخاصة بالإمتزاز الموقعي المحدد فى طبقة جزيئية واحدة .
(٢) يكون السطح الذى يتم عليه الإمتزاز متجانساً ولا تحدث تداخلات وتفاعلات بين الدقائق المتمزة على السطح .

(٣) يتكون عمود من جزيئات الغاز أو المادة المتمزة على الموقع الخالى الواحد ، ولا تتداخل أو تتفاعل الزعمدة المختلفة مع بعضها البعض . وتكون حرارة الإمتزاز فى الطبقة الثانية أو العليا فى حدود حرارة التكثيف (q_L) .

ويمكن اشتقاق معادلة الايزوثيرم من دراسات الحر كيات أو بالطرق الاحصائية ، حيث يستحصل على :

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (24)$$

حيث n عدد مولات الإمتزاز عند ضغط التوازن P و n_m عدد مولات الإمتزاز فى الطبقة الجزيئية الأولى و P_0 ضغط البخار المشبع للغاز الممتز فى درجة حرارة القياس .

ويشتمل الثابت C على الفرق بين حرارة الإمتزاز للطبقة الجزيئية الأولى (q_1) وحرارة الإمتزاز فى الطبقات التالية (q_L) كما فى :

$$C = \exp [(q_1 - q_L)/RT] \quad (25)$$

وتكون العلاقة بين قيم $\frac{P}{[n(P_0 - P)]}$ مقابل قيم $\frac{P}{P_0}$ خطية عند انطباق

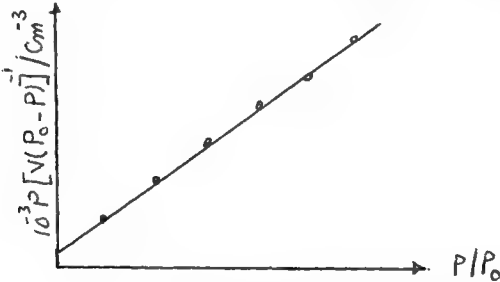
المعادلة (24) . ويستحصل من العلاقة الخطية على قيم n_m و C ، ويبين الشكل (4) علاقة بيانية وفق المعادلة (24) بالنسبة لإمتزاز النتروجين على السليكا . ويمكن الاستعاضة عن n فى المعادلة (24) بحجم الغاز الممتز v ، فتصبح المعادلة عندئذ كما فى :

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (26)$$

حيث v_m هو حجم الغاز اللازم لتكوين طبقة جزيئية على السطح فى درجة حرارة القياسات . والعلاقة وفق المعادلة تكون خطية عادة فى المدى $0.05 < P/P_0 < 0.3$.

ولغرض إيجاد المساحة السطحية الفعلية من المقدار v_m (أو n_m) لا بد من معرفة المساحة السطحية الفعلية لجزيئية الغاز التى تعانى الأمتزاز على السطح . ولغرض حساب مساحة الجزيئية المتمزة يفترض تراص الجزيئيات فى طبقة الإمتزاز وفق نظام تراص السدس (Hexagonal Close Packed) وتكون كثافة الغاز الممتز نفس كثافة

الغاز المتصلب (Solidified) . وتظهر عدم الدقة في تقديرات المساحة السطحية للمواد الصلبة وفق العلاقة (26) بسبب عدم الدقة في تقدير مساحة مقطع الجزيئية المنزعة . وهناك مشكلة تكمن في صعوبة تقدير المساحة السطحية الصغيرة كما هي الحالة مع المساحة السطحية للرقائق الفلزية (Metal Films) . وتنتجم الصعوبة بسبب كون كمية الإمتزاز على مثل هذه المساحة مقاربة لكمية الغاز الضائعة في أجزاء الجهاز وذلك من جراء تمدد الغاز في جهاز التجربة من المصدر الذي يحفظ فيه الغاز إلى الإناء الذي يوضع فيه الرق الفلزي المراد قياس مساحته السطحية . ويمكن التغلب على المشكلة إلى حد ما يجعل غاز الإمتزاز ذو ضغط بخار مشبع منخفض في درجة حرارة القياس (عادة 77° مطلقة) .



شكل (٤) إمتزاز النيتروجين على جل السليكا جل بدرجة 77 مطلقة
حسب علاقة بي اى تى

حرارة الإمتزاز Heat of Adsorption

تفيد حرارة الإمتزاز في معرفة قوة الرابطة المتكونة في عملية الإمتزاز . ويمكن إيجاد حرارة الإمتزاز من حساب اعتماد ضغط الإتزان في عملية الإمتزاز على درجة الحرارة . ويمكن كذلك قياس حرارة الإمتزاز عمليا باستعمال المسعر (Calorimeter) وتستعمل أنواع مختلفة من المساعِر في قياسات حرارة الإمتزاز . فالمعروف أن كمية الحرارة المتبادلة في نظام معين مع المحيط الخارجى تتوقف على الظروف وعلى طريقة قياس التبادل الحرارى لأن الحرارة كما هو معروف من دراسة قوانين التيرموديناميك ليست دالة للحالة .

تتحرر عادة كمية من الحرارة عند إمتزاز n_s جزيئية لمادة ما على مقدار معين من سطح الإمتزاز (جرام واحد مثلاً) ، وتدعى هذه الحرارة بحرارة التكامل للإمتزاز (Integral Heat of Adsorption) ويرمز إليها بـ q_{int} . والواقع أن حرارة التكامل للإمتزاز تعبر عن الفرق بين طاقة الغاز (E_g) وطاقة الجزيئات الممتزة (E_s) ، ولذا فإنه على فرض عدم حدوث شغل خارجي في عملية الإمتزاز ، فإن :

$$q_{int} = n_s (e_g - E_s) \quad (27)$$

ونقاس حرارة الإمتزاز بالكيلو جول للمول (أو للجرام) ، ولذا يتضح من المعادلة (27) أنها تتناسب مع كمية الإمتزاز n_s . والآن إذا زيدت كمية الإمتزاز بمقدار dn_s بحيث تتحرر كمية إضافية من الحرارة مقدارها dq_{int} فإن :

$$q_{diff} = \left(\frac{dq_{int}}{dn_s} \right) \quad (28)$$

وتسمى q_{diff} الحرارة التفاضلية للإمتزاز (Differential Heat Adsorption) . وعندما يتم الإمتزاز في درجة حرارة ثابتة ودون حدوث تغير محسوس في العدد الكلي للجزيئات فإن شغلاً معيناً ينتج من العملية . إذ يختفى حجم dv من الغاز عند ضغط P والذي يناظر إلى dn_s من الجزيئات الممتزة فإن الشغل المنجز باعتبار الحالة المثالية يكون :

$$Pdv = dn_s RT \quad (29)$$

ويكون الشغل المنجز من قبل الجزيئية الواحدة RT . ويتحول هذا الشغل إلى حرارة تضاف إلى حرارة الإمتزاز التفاضلية q_{diff} لتكون الحرارة الناتجة كما في :

$$q_{iso} = q_{diff} + RT \quad (30)$$

وتسمى q_{iso} بحرارة الإمتزاز الأيزوستيرية (Isosteric Heat of Adsorption) . ويمكن الحصول على قيمة q_{iso} من تطبيق معادلة كلاسيوس - كلايرون على ايزوثيرمات مستحصلة عند نفس كمية الإمتزاز ، بحيث أن :

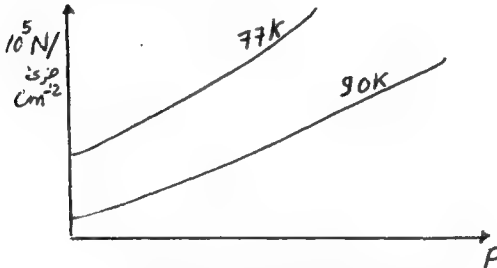
$$q_{iso} = RT_2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta \quad (31)$$

ويتوقف نوع الحرارة المقاسة أثناء الإضافات القليلة من الغاز على سطح الإمتزاز على مقدار الحرارة المنتقلة إلى المسعر من جراء حدوث الشغل الخارجى . فإذا لم يحصل أى انتقال حرارى من جراء الشغل الخارجى فإن الحرارة المقاسة تعبر عن q_{diff} . أما إذا

حدث انتقال تام للحرارة الناجمة من الشغل الخارجى إلى المسعر فإن الحرارة المقاسة هي q_{iso} . لأن q_{diff} تزيد على q_{diff} وفق المعادلة (30) بمقدار RT الذى يعبر عن أقصى شغل منجز من قبل الغاز وباعتبار الحالة المثالية . والواقع أن الحرارة المقاسة عملياً هي ليست q_{diff} ولا هي q_{iso} وإنما تعبر عن قيمة وسط بين الحرارتين وتسمى الحرارة التفاضلية المسعرة للإمتزاز .

ويمكن الحصول على q_{iso} حسابياً من آيزوثيرم الإمتزاز فى درجتين حراريتين كما فى الشكل (5) . إذ يتم تثبيت قيمة معينة لكمية الإمتزاز (على المحور العمودى) وتستخدم قيمتان للضغط المتوازن P (P_1 و P_2) فى درجتى الحرارة T_1 و T_2 (على الآيزوثيرمين) ، ثم تعوض هذه القيم فى معادلة كلاسيوس - كلايرون التامة كما فى :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{q_{iso}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (32)$$



شكل (5) - آيزوثيرم الإمتزاز فى درجتى 77 K و 90 K للنظام المشتمل على إمتزاز CO على مسحوق النحاس .

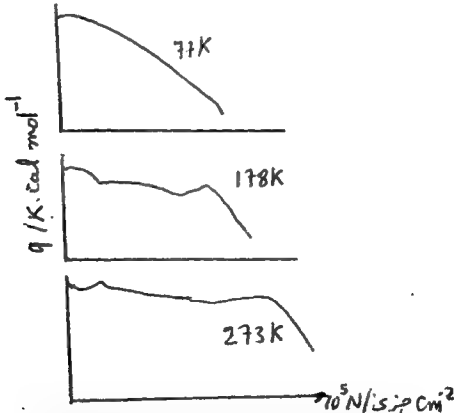
وتناقص حرارة الإمتزاز عادة مع تزايد كمية الإمتزاز كما فى الشكل (6) ، ويمعى تناقص حرارة الإمتزاز على هذا النحو إلى عدم تجانس سطح الإمتزاز . فهناك مواقع فعالة ترتبط بحرارة إمتزاز عالية ومواقع أخرى أقل فعالية وتمتاز بحرارة إمتزاز أقل . يضاف إلى هذا العامل عامل التنافر الذى ينشأ بين الدقائق الممتزة ويزداد هذا التنافر مع تزايد كمية الإمتزاز نتيجة لاقتراب الدقائق الممتزة من بعضها البعض . ويمكن تقدير حرارة الإمتزاز حسابياً بالنسبة للإمتزاز الذى يشتمل على تكوين روابط

أيونية أو روابط تساهمية بين الدقائق المتمزة وسطح الإمتزاز . ويمكن مقارنة القيم الحسابية مع القيم العملية بالنسبة للتغطية (θ) الصغيرة القريبة من الصفر ، حيث يفترض عندئذ عدم وجود تفاعل بين الدقائق المتمزة .

ويمكن تصور تكوين رابطة أيونية في عملية الإمتزاز بخطوتين - الخطوة الأولى تشمل على انتقال إلكترون من جزيئية الغاز إلى ذرة السطح ، ومن ثم يقترب الأيون الغازي من ذرة السطح المتأينة حتى تكون المسافة بينهما مساوية للمسافة المتوازنة للزوج الأيوني المستقر . ويشتمل انتقال الإلكترون من جزيئية الغاز إلى ذرة السطح على اكتساب طاقة مقدراها $(e_0 \phi - e_0 I)$ حيث $e_0 \phi$ يعبر عن دالة الشغل و $e_0 I$ جهد التأين (Ionization Potential) . وتبلغ طاقة التجاذب اللازمة لتقريب الأيونين إلى المسافة المتوازنة r_0 المقدار $e_0^2 / 4 r_0$. وتكون حرارة الإمتزاز (q_0) عندئذ مساوية إلى :

$$q_0 = N (e_0 \phi - e_0 I + \frac{e_0^2}{4 r_0}) \quad (33)$$

حيث $N =$ عدد الجوارور



الشكل (٦) تأثير درجة الحرارة على العلاقة بين الحرارة المتأصلة للإمتزاز والتغطية بالنسبة لإمتزاز الهيدروجين على رقائق النيكل

ولا يمكن الحصول على نتائج معقولة باستخدام المعادلة (33) في حالة إمتزاز بعض الغازات كالهيدروجين والأكسجين على السطوح الفلزية . ولذا يلزم اعتبار الروابط المتكونة في هذه الحالات على أنها روابط تساهمية . ويمكن توضيح الصورة بدلالة إمتزاز غاز الهيدروجين H_2 على سطح فلز مثل Me كما في :



والمعادلة هذه لا تصور بصورة دقيقة الحالة التي نحن بصدددها لأن الإمتزاز الكيميائي لا يشتمل عملياً على كسر الرابطة بين الذرات الفلزية (Me - Me) أثناء عملية الإمتزاز . ويعبر عن حرارة الإمتزاز بافتراض تكوين الرابطة التساهمية عند الإمتزاز وفق المعادلة :

$$q_0 - 2 E_{Me-H} - E_{H-H} \quad (34)$$

حيث E_{Me-H} و E_{H-H} تمثلان طاقة الرابطة بالنسبة للهيدروجين المتمتز وللهيدروجين الغازي على التوالي . والصعوبة التي تواجهنا لحساب حرارة الإمتزاز q_0 تكمن في معرفة قيمة المقدار E_{Me-H} . وقد جرت العادة على حساب E_{Me-H} من علاقة بولنج (Pauling Relationship) كما في :

$$E_{Me-H} = \frac{1}{2} (E_{Me-Me} + E_{H-H}) + 23.06 (X_{Me} - X_H)^2 \quad (35)$$

والمقدار الأخير $23.06 (X_{Me} - X_H)^2$ يشتمل على السالبية الكهربائية (Electronegativity) . ويستحصل على قيمة المقدار E_{Me-Me} من حرارة تصعيد الفلز U_{sub} من العلاقة :

$$E_{M-Me} = \frac{2}{12} U_{sub} \quad (36)$$

والمعادلة (36) موضوعة بالنسبة للفلز الذي يمتاز بهيكل بلوري من النوع المكعب المركزي الوجه (Face Centered Cubic) حيث تكون الذرة الواحدة محاطة بإثنى عشر (12) ذرة مجاورة . ويمكن الحصول من المعادلتين (34) و (35) على المعادلة :

$$q_0 = E_{Me-Me} + 46.12 (X_{Me} - X_H)^2 \quad (37)$$

وقد استخدمت طريقتان للحصول على الفرق في السالبية الكهربائية $(X_{Me} - X_H)$.
(١) بواسطة العزم القطبي M للرابطة Me - H . ويمكن حساب M من قياسات جهد السطح ولو أن الطريقة ليست سهلة لأن هناك صعوبات مختلفة بخصوص تقدير M .

(٢) من قيمة دالة الشغل وباستخدام العلاقة $X_{Me} = 0.355 e_0 \phi$ لحساب السالبية الكهربائية للفلز بينما يمكن الحصول على قيمة X_H من المراجع .

أسئلة عامة

أسئلة عامة

١ - ما هي أنواع العوامل الحفازة ، وما هي الأسس التي يقوم عليها العوامل الحفازة ، وما هي العوامل التي تؤثر في فاعلية العامل الحافز ؟

٢ - ما هي أهم الخطوات التي يمكن إتباعها في تحضير العوامل الحفازة ؟

٣ - وضح كيف تتحول مستويات الطاقة الذرية لفلز ما إلى حزم طاقة في حالة الفلز الصلب ؟

٤ - اشرح أهمية حزم الطاقة في تقسيم المواد إلى موصلات وعوازل وأشباه موصلات ؟

٥ - اشرح أنواع العيوب البللورية ، وبين أهميتها في النشاط الحفزي للعوامل الحفازة ؟

٦ - وضح كيف يمكنك التفرقة بين المادة المرفقة والعامل الحافز العادي ؟

٧ - بين بالشرح الفروق بين التسمم والإعاقة والإتساخ . ثم وضح كيف يمكن التخلص من سلبيات هذه الظواهر في التفاعل الكيميائي ؟

٨ - بين أوجه الشبه والاختلاف بين المرقى والحامل ؟

٩ - اشرح العلاقة بين النشاط الحفزي وميكانيكية التفاعل الكيميائي الغير متجانس ؟

١٠ - وضح الفرق بين حركية التفاعل الحفزي الغير متجانس والتفاعل الحفزي المتجانس ؟

١١ - تكلم بالتفصيل عن ظاهرة الإمتزاز ؟

١٢ - بين بالشرح والرسم أنواع الإمتزاز ؟

١٣ - أذكر الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي ؟

١٤ - اشرح كل من الإمتزاز الموقعي والإمتزاز غير الموقعي ؟

١٥ - وضح الفرق بين الإمتصاص والإمتزاز ؟

١٦ - اكتب مذكرات وافية عن :

(أ) طاقات الإمتزاز . (ب) حركات الإمتزاز والإبتزاز .

١٧ - تكلم عن قياسات الإمتزاز والإبتزاز والإمتصاص ؟

- ١٨- اشرح العلاقة بين الإمتزاز والاندماج ؟
- ١٩- تكلم بالتفصيل عن ظاهرة الشد السطحي ؟ وبين كيف يمكن تعريف الشد السطحي بدلالة الطاقة لوحدة مساحة السطح ؟
- ٢٠- بين مع الرسم والمعادلات الخاصة الشعرية ؟
- ٢١- وضح باختصار تأثير درجة الحرارة على الشد السطحي ؟
- ٢٢- تكلم عن ضغط الغشاء والقوانين الغازية ؟
- ٢٣- وضح رياضياً بالمعادلات معنى ايزوثيرمات الإمتزاز ؟
- ٢٤- اكتب مذكرات وافية عن حرارة الإمتزاز ؟
- ٢٥- اشرح مع الرسم منحنيات تأثير درجة الحرارة على العلاقة التفصيلية للإمتزاز والتغطية بالنسبة لإمتزاز الهيدروجين على رقوق النيكل ؟

المراجع

المراجع

المراجع العربية،

- ١ - الكيمياء الفيزيائية، ف. كيريف ، دار مير للطباعة والنشر ، ١٩٨٠ .
- ٢ - كيمياء السطح والعوامل المساعدة، أ.د. جلال محمد صالح ، جامعة دمشق ١٩٨٠ .
- ٣ - الكيمياء الفيزيائية، جوردن بارو ، الدار الدولية للنشر والتوزيع ، دار ماكجروهيل للنشر ١٩٩٠ .
- ٤ - الكيمياء الحركية والكهرية، أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل ، دار النشر للجامعات ٢٠٠٣ .
- ٥ - أسس الكيمياء الفيزيائية، أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل ، (تحت الطبع).

المراجع الأجنبية،

1. G. C. Bond, "Catalysis by Metals" Academic Press, New York, 1962.
2. T. B. Grimley, "Chemisorption" edited by W. F. Garner, Butterworths, London 1957.
3. T. I. Taylar, "Catalysis" edited by P. H. Emmett, Reinhold, New York, 1957.
4. G. A. Somerjei, "Principles of surface chemistry" Prentice-Hall, Engkewood cliffs, New Jersey, 1972.
5. K. J. Laidler, "Catalysis" edited by P. H. Emmet Rwdinhold, New York, 1954.
6. P. H. Emmett, "Catalysis" Redinhold, New York, 1954.
7. H. Pines and J. Manassen, "Advances in Catalysis", 1966.
8. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of surfaces" John wiley and sons, New York, 1976.
9. A. I. N. Keulemans and G. C. A. Schuit, "The Mechanism of Heterogeneous Catalysis" Elsevier, Amsterdam, 1960.

10. P. G. Ashmore, "Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions" Butterworths, London, 1963.
11. G. Wedler, "Chemisorption; An Experimental Approach", Butterworths, London, 1976.
12. H. Moesta, "Chemisorption and Ionization in Metal-Metal Systems" Springer-Verlag, Berlin, 1968.
13. D. M. Young and A. D. Crowell, "Physical Adsorption of Gases", Butterworths, London, 1962.
14. J. H. de Boer, "The Dynamical Character of Adsorption" Oxford Univ, Press, 1953.
15. S. Ross and J. P. Oliver, "On Physical Adsorption Interference", New York, 1964.
16. R. H. Griffith and J. D. F. Marsh, "Contact Catalysis" Oxford Univ, Press, 1957.
17. N. Taylor and R. Creasy, "Adsorption Desorption Phenomena" Academic Press, London, 1972.
18. S. Glasstone and D. Lewis, "Elements of Physical Chemistry" MacMillan & Co. Ltd, 1962.
19. G. M. Barrow, "Physical Chemistry" McGraw-Hill Co, 1973.
20. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces" John Wiley & Sons, 1976.
21. P. A. Atkins, "Physical Chemistry", Oxford Univ, Press, Oxford, 1978.

المصطلحات العلمية

المصطلحات العلمية

Promiter	مرفق	Activated Complex	معقد منشط
Retardation	إعاقة	Active Centers	مراكز فعالة
Swmi-Conductor	شبه موصل	Carrier	حامل
Sintering	تلبد	Catalyst	عامل حفز
Support	مسند	Catalyst Compound	عامل حفاز مركب
Supported	مسند	Catalyst Metal	عامل حفاز فلزي
Vacaneies	فراغات	Compensation effect	تأثير التعويض
Absorption	إمتصاص	Conductar	موصل
Absorbate	ممتز	Corner atoms	ذرات الأركان
Absorbent	إمتزاز	Cracking	تكسير
Localized	موقعي	Cracks	شقوق
Chemisorption	إمتزاز كيميائي	Crystal defect	عيب بللوري
Coverage	تغطية	Dislocation	انخلاع
Crystal	بلورة	Dislocation edge	انخلاع حافة
Defect	عيب	Dislocation Screw	انخلاع لولبي
فواصل الحبيبات البللورية		Electron Diffraction	حيود الإلكترون
Crystal Grain Boundaries		Energy Bands	حزمة الطاقة
Desorption	إمتزاز	Fouling	اتساخ
Desorption Coefficient	معامل إمتزاز	Frequency factor	عامل التردد
Dispersion Forces	قوى التشتت	Impusity Levels	مستويات الشوائب
Energy Barrier	حاجز الطاقة	Isulator	عازل
Flow System	نظام إنسياب	Interstitial	بيني
Gauge	مقياس	Poisoning	تسمم
Gauge ionization	مقياس التأين	Pores	مسامات
Ground state	حالة الأساس	Positive Holes	ثقب موجبة
Heat Content	محتوى حراري	Preferential Adsorption	إمتزاز مفضل

Non-Polar	غير قطبي	Heterogeneous	غير متجانس
Pump	مضخة	Homogeneous	متجانس
Resonance	رنين	Incorporation	إندماج
Sticking Probability	احتمالية الالتزاق	Isobar	علاقة تساوى الضغط - ايزوبار
Surface free energy	الطاقة الحرة للسطح	Isochore	علاقة تساوى الإمتزاز - ايزوكور
Valancy Forces	قوى التكافؤ	Isostere	علاقة تساوى الحرارة - ايزوثيرم
Calorimeter	مسعر	Mean Free Path	معدل المسار الحر
Electronegativity	السالبية الكهربائية	Metal Films	رقائق فلزية
Isotherm	ايزوثيرم	Mobility	انتقالية
		Moment of Inertia	عزم القصور الذاتي

الملاحق

جدول رقم (١)

تصنيف الفلزات وأشباه الفلزات على أساس قدرتها
على إمتزاز بعض الغازات من تجارب ترابنال Trapnall

الفلزات							الفلزات	المجموعة
N_2	CO_2	H_2	CO	C_2H_4	C_2H_2	O_2		
A	A	A	A	A	A	A	Ca, Sr, Ba, Ti, Zn, HF, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Re	A
NA	A	A	A	A	A	A	Ni, Co	B_1
NA	NA	A	A	A	A	A	Pd, Rh, Ir, Pt	B_2
NA	NA	NA	A	A	A	A	Mn, Al, Au, Cu	C
NA	NA	NA	NA	NA	A	A	.K	D
NA	NA	NA	NA	NA	NA	A	Ag, Mg, Cd, Zn	E
NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	Te, Se	F

حيث :

A : يعنى أن الغاز يعملى إمتزازاً على سطح العنصر الفلزي .

NA : يتبر إني عدم إمكان تحقق الإمتزاز .

المجموعة : يقصد بها الفلزات المدرجة تحت حقل و الفلزات ، والتي تبدى ظاهراً

الإمتزاز أو عدم الإمتزاز .

جدول رقم (٢)

بعض الخواص الطبيعية للفلزات في السلاسل الثلاث الطويلة من الجدول الدوري . تجد التفاصيل عن الرموز والوحدات الخاصة بها بعد الجدول مباشرة .

فلزات السلسلة الطويلة

M	l	r	T _m	T _b	L _s	φ	d	p	E°	x
K	b.c.c.	2.31	63	760	21.5	2.15	0.86	6.6	-2.92	+0.52
Ca	f.c.c.	1.96	850	1440	46	2.76	1.55	4.24	-2.84	+1.10
Sc	c.p.h.	1.66	1400	3900	93	3.3	-	-	-	-
Ti	c.p.h.	1.46	1660	3535	112	3.95	4.51	47.8	-1.75	+1.25
V	b.c.c.	1.31	1900	3000	121	4.12	6.11	24.8	-1.5	+1.4
Cr	b.c.c.	1.25	1550	2482	94	4.58	7.14	13.0	-0.71	+3.08
Mn	A 6	10.29	1245	2097	68	3.83	7.44	-	-1.05	+11.8
Fe	b.c.c.	1.24	1540	2735	99	4.48	7.87	10	-0.44	-
Co	f.c.c.	1.25	1493	3550	102	4.41	8.90	5.67	-0.27	-
Ni	f.c.c.	1.24	1455	2732	101	4.50	8.90	7.8	-0.23	-
Cu	f.c.c.	1.27	1083	2595	81	4.64	8.96	1.72	+0.34	-0.09
Zn	c.p.h.	1.33	419	906	30	3.66	7.14	5.8	-0.76	-0.16
Ga	A 11	1.33	29.7	1983	66	3.80	5.97	56.8	-0.52	-0.24

(تابع) جدول رقم (٢)

فلزات السلسلة الثانية

M	l	r	T _m	T _b	L _s	φ	d	p	E°	x
Nb	b.c.c.	2.43	39	679	20.5	2.13	1.53	12.0	-2.98	+0.21
Sr	f.c.c.	2.15	770	1380	39.2	2.35	2.6	23	-2.89	-0.20
Y	c.p.h.	1.80	1452	4100	103	3.3	4.34	-	-	+5.3
Zr	c.p.h.	1.58	1852	5000	142	3.60	6.55	45	-	+1.28
Nb	b.c.c.	1.43	2468	3300	185	3.99	8.57	13.2	-	+1.5
Mo	b.c.c.	1.36	2622	4800	155	4.48	10.2	5.78	-0.2	+0.04
Tc	c.p.h.	1.36	2140	-	140	4.4	11.50	-	-	+6.3
Ru	c.p.h.	1.62	2400	4900	160	4.52	11.90	7.4	-	+0.50
Rh	f.c.c.	1.34	1966	4500	138	4.65	12.44	4.51	+0.6	+1.11
Pd	f.c.c.	1.37	1554	3980	91	4.49	12.02	10.8	+0.83	+5.4
Ag	f.c.c.	1.44	960	2212	68	4.44	10.49	1.59	+0.80	-0.20
Cd	c.p.h.	1.48	321	767	26.5	4.00	8.65	6.83	-0.40	-0.18
In	A 6	1.62	156	2000	58	-	7.31	9	-0.34	-0.11
Sn	A 5	1.50	232	2337	70	4.09	7.3	11.5	-0.14	-0.25

(تابع) جدول رقم (٢)

فلزات السلسلة الثالثة

M	l	r	T _m	T _b	L _s	φ	d	p	E°	x
Cs	b.c.c.	2.26	30	690	18.8	1.89	1.90	19.0	-2.92	-0.22
Ba	b.c.c.	2.27	710	1500	42	2.28	305	60	-2.92	+0.9
La	c.p.h.	1.86	835	4242	93	3.3	6.2	-	-2.4	-
Hf	c.p.h.	1.57	2130	5400	170	3.53	13.36	32.4	-	-
Ta	b.c.c.	1.43	2996	5300	185	3.96	16.6	12.4	-	+0.87
W	b.c.c.	1.37	3410	5900	202	4.56	19.3	5.48	-	+0.28
Re	c.p.h.	1.37	3167	5900	189	4.74	21.4	21	-	+0.37
Os	c.p.h.	1.33	3045	5500	174	4.55	22.48	9.5	-	+0.05
Ir	f.c.c.	1.35	2454	5300	165	4.57	22.5	4.9	+1.0	+0.15
Pt	f.c.c.	1.38	1773	4530	135	4.52	21.45	10.6	+1.2	+1.10
Au	f.c.c.	1.44	1063	2966	84	4.46	19.3	2.44	+1.42	-0.15
Hg	A 10	1.50	-39	357	14.5	4.52	13.55	96	+0.80	-0.17
Tl	c.p.h.	1.70	303	1457	43	3.84	11.85	18	-0.33	-0.24
Pb	f.c.c.	1.75	327	1750	46.3	3.94	11.3	22	-0.13	-0.12

M = رمز الفلز ، والخط أسفل الرمز يدل علي وجود صور ثابتة ومستقرة للعنصر .

l = يبين التركيب الطبيعي للشبكة حسب درجة الحرارة والضغط :

f.c.c. يدل علي تركيب مكعب مركزي الوجه ، c.p.h. يرمز إلى مجسم

سداسي ، b.c.c. يدل علي تركيب مكعب مركزي الجسم ، A 5 مجسم رباعي

مركزي الجسم ، A 6 مجسم رباعي مركزي الوجه ، A 10 معيني ، A 11

مكعب مركزي الجسم مشوه .

r = نصف القطر الذري بالأنجستروم T_m = درجة الإنصهار

T_b = درجة الغليان L_s = حرارة التصعيد الكافية

φ = دالة الشغل بالإلكترون فولت d = الكثافة بالجرام / سم³

ν = المقاومة النوعية E° = جهد القطب القياسي بالفولت

x = القابلية المغناطيسية للفلز × 10⁶

جدول رقم (٢)

قيم السالبية الكهربية للعناصر على قياس بولت

العنصر	السالبية الكهربية	العنصر	السالبية الكهربية	العنصر	السالبية الكهربية
H	2.20	U	1.38	Ti	2.04
Li	0.98	Mn	1.55	Er	1.24
Na	0.93	Sm	1.17	C	2.55
K	0.82	Np	1.36	Si	1.90
Rb	0.82	Fe	1.83	Ge	2.01
Cs	0.97	Rh	2.28	Sn	1.96
Be	1.57	Ir	2.20	Pb	2.33
Mg	1.31	Gd	1.20	Th	1.25
Ca	1.00	Co	1.91	N	3.04
Sr	0.95	Ni	1.90	P	2.19
Ba	0.89	Pd	2.20	As	2.18
So	1.39	Pt	2.28	Sb	2.05
Y	1.22	Cu	1.65	Bi	2.02
La	1.10	Ag	1.97	Yb	-
Ce	1.12	Au	2.54	O	3.44
Ti	1.54	Dy	1.22	S	2.58
Zr	1.53	Zn	1.81	Se	2.55
Hf	-	Cd	1.69	Te	-
Pr	1.13	Hg	2.00	Lu	1.27
V	1.63	Ho	1.23	F	2.98
Nd	1.14	B	2.04	Cl	3.16
Cr	1.66	Al	1.61	Br	2.96
Mo	2.16	Ga	2.01	I	2.66
W	2.36	In	1.78		

جدول رقم (٤)
خواص بعض الروابط الكيميائية

معدل البعد بين الذرتين r_0	البعد بين الذرتين r_e (الأنجستروم)	طاقة الرابطة (كيلوسعر) E	طاقة التمتك (كيلوسعر) D	الرابطة
0.7509	0.7417	104.18	103.24	H-H
1.130	1.120	81	80	C-H
-	-	-	124	CH-H
-	-	98.4	88	CH ₂ -H
1.093	-	99.3	101	CH ₃ -H
1.08	-	98.7	-	C-H
1.060	1.064	-	<121	HC \equiv C-H
1.080	-	-	102	C ₆ H ₅ -H
1.059	1.066	-	114	H-CN
-	-	-	28	H-CO
-	-	-	76	H-CHO
1.073	-	-	90	CCl ₃ -H
1.048	1.038	-	85	NH
1.014	-	93.4	102	NH ₂ -H
0.980	0.971	-	101.5	OH
0.957	0.958	110.6	117.5	HO-H
1.010	-	-	90	H-OOH
0.926	0.917	135	134	HF
1.901	1.887	-	47	NaH
1.658	1.646	-	67	AlH
1.480	-	76	-	Si-H(in SiH ₄)
1.419	-	77	-	P-H (in PH ₃)
1.334	-	83	90	H-SH
1.35	1.34	-	66-93	SH
1.284	1.275	103.1	102.2	HCl
1.486	1.475	-	60	Ni-H

ثنائي الذرة

عام

(تابع) جدول رقم (٤)

r_o	r_e	E	D	الرابطة
1.475	1.463	-	66	CuH
1.610	1.595	-	19.6	ZnH
1.523	-	59	-	As-H (in AsH ₃)
1.471	-	66	-	Se-H (in H ₂ Se)
1.423	1.414	87.4	86.5	HBr
1.626	1.617	-	58	AgH
1.535	1.524	-	72	AuH
1.766	1.740	-	8.6	HgH
1.852	1.839	-	42	PbH
1.315	1.312	-	150	C-C (in C ₂)
1.54	-	82.6	-	C - C (عام)
1.30	-	145.8	-	C = C (عام)
1.21	-	199.6	-	C ≡ C (عام)
1.207	1.201	194.3	230	HC ≡ VH
1.359	-	142.9	125	H ₂ C = CH ₂
-	1.543	-	83	H ₃ C - CH ₃
1.131	1.128	-	255.8	CO
1.163	1.162	192	127	O = CO
-	-	85.5	-	C - O (عام)
1.22	-	176	-	C = O (الدهيدريد)
1.21	-	179	-	C = O (كيتون)
1.21	-	166	-	H ₂ C = O
-	1.41	-	90	HCO - OH
1.43	-	80.2	90	CH ₃ - OH
1.43	-	-	90	CH ₃ CO - OH
-	-	83.5	90	C ₂ H ₅ - OH
1.537	1.534	-	166	CS
-	-	65	-	C - S (عام)

(تابع) جدول رقم (٤)

r_0	r_e	E	D	الرابطة
1.554	-	128	-	C = S (in CS ₂)
1.82	-	-	70	CH ₃ - SH
1.81	-	65	69	C ₂ H ₅ - SH
1.82	-	65	73	CH ₃ - SCH ₃
-	-	125	-	OC = S
1.76	-	81	-	O - Cl (in CCl ₄)
1.761	-	78.2	80	CH ₃ - Cl
1.21	-	-	72	O - NO
-	-	48	-	H ₂ N - OH
-	-	53	-	NO (في النترات والنيتريت)
-	-	145	-	N = O (نيتريت)
1.211	1.207	119.1	117.96	O = O (in O ₂)
1.48	-	35	50	HO - OH
-	1.610	-	138	AlO
1.43	-	119	-	S = O (SO ₂)
1.43	-	104	-	S = O (SO ₃)
-	-	-	92	Fe O
-	-	-	<99	NiO
-	-	-	113	CuO
-	-	-	<92	ZnO
-	-	-	32	AgO
-	-	-	94	PbO
-	1.922	-	98	ZnS
2.399	-	-	78	PbS
-	-	-	69	FeCl
-	-	95	-	Fe - Cl (Fe Cl ₂)
-	-	81	-	Fe - Cl (Fe Cl ₃)
-	-	-	115	NiCl
-	-	-	88	CuCl
-	-	-	72	AgCl

جدول رقم (٥)
وحدات النظام الدولي

الكمية	اسم الوحدة	اسم الوحدة
الطول	متر	m
الكتلة	كيلوجرام	kg
الزمن	ثانية	s
التيار الكهربائي	أمبير	A
درجة الحرارة	درجة كلفن	K
كمية المادة	مول	mol
المساحة	متر مربع	m ²
الحجم	متر مكعب	m ³
الكثافة	كيلوجرام للمتر المكعب	kg m ⁻³
السرعة	متر في الثانية	ms ⁻¹
التعجيل	متر لمربع الثانية	ms ⁻²
القوة	نيوتن	N = kg ms ⁻² = Jm ⁻¹
الضغط	نيوتن للمتر المربع	Nm ⁻²
الطاقة	جول (J)	J = kg m ² s ⁻² = Nm
القدرة	واط (W)	kg m ² s ⁻³ = J s ⁻¹
الشحنة الكهربائية	كولوم (C)	C = As
فرق الجهد الكهربائي	فولت (V)	V = kgm ² s ⁻³ A ⁻¹ = JA ⁻¹ s ⁻¹
شدة المجال الكهربائي	فولت للمتر	Vm ⁻¹
المقاومة الكهربائية	أوم (Ω)	Ω = kgm ² s ⁻³ A ⁻² = VA ⁻¹
التسعة الكهربائية	فاراد (F)	F = A ² s ⁴ kg ⁻¹ m ⁻² = AsV ⁻¹

جدول رقم (٦)

وحدات لا تدخل ضمن وحدات النظام الدولي

الكمية المكافئة في وحدات النظام الدولي	الاسم	الكمية
10^{-10} m	انكستروم (\AA)	البعـد
0.0254 m	انـج (in)	
0.3048 m	قـدم (ft)	
1.609 m	مـيل	
10^{-3} m^3	لـتر	الحـجم
0.45359 kg	البـاونـد (lb)	الـكتـلة
10^{-5} N	الدائـن (dyn)	القـوة
0.138255 N	البـاونـدال	
101.325 Nm^{-2}	الجـو (atm)	الـضـغـط
133.322 Nm^{-2}	تـور (mmHg)	
10^5 Nm^{-2}	بـار	
10^{-7} J	ارـك	الطـاقـة
4.1840 J	السـعـر (cal)	
$0.16021 \times 10^{-18} \text{ J}$	الـكـتـرون فولـت (eV)	
745.700 W	قـوة الحـصـان (hp)	الـقـدـرة
$10^{-1} \text{ kgm}^{-1} \text{ s}^{-1}$	بـومـز (η)	اللزوجة
$3.338 \times 10^{-30} \text{ mC}$	دـيـبـاي	عـزم ثنائـي القطب

جدول رقم (٧)

الكسور والمضاعفات المستعملة مع وحدات النظام الدولي

الاسم	الرمز	القيمة
تيرا	T	10^{12}
كوكا	G	10^9
ميكا	M	10^6
كيلو	k	10^3
دسي	d	10^{-1}
سنتي	c	10^{-2}
ميلي	m	10^{-3}
مايكرو	μ	10^{-6}
نانو	n	10^{-9}
بيكو	p	10^{-12}

جدول رقم (٨)

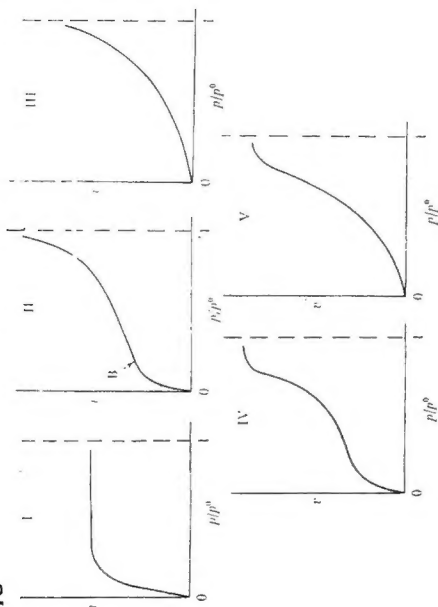
عوامل التحويل

المقدار	المكافئ في وحدات SI
(1) انكستروم	10^{-10} m
(1) لتر	10^{-3} m^3
(1) جر	$101,325 \text{ Nm}^{-2}$
(1) أرك	10^{-7} J
(1) سعر	4.1840 J
(1) الكترون فولت	$0.16021 \times 10^{-18} \text{ J}$

جدول رقم (٩)
بعض الثوابت الفيزيائية

القيمة	الرمز	الكمية
$2.997 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$	c	سرعة الضوء
$1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$	e	شحنة الإلكترون
$6.62620 \times 10^{-34} \text{ JS}$	h	ثابت بلانك
$6.02217 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	N	عدد أفوجادرو
$9.10956 \times 10^{-31} \text{ kg}$	m	كتلة الإلكترون عند السكون
$1.66053 \times 10^{-27} \text{ kg}$	m_p	كتلة البروتون عند السكون
$9.64867 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$	F	ثابت فراڊاي
$5.291772 \times 10^{-11} \text{ m}$	a_0	نصف قطر بوهر
$8.3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	R	ثابت الغاز
$1.3806 \times 10^{-23} \text{ J deg}^{-1}$	k	ثابت بولتزمان
101.325 Nm^{-2}	1 atm	الضغط الجوي

CATALYSIS AND SURFACE CHEMISTRY



دار النشر للجامعات - مصر

ص ب (١٣٠) محمد فريد القاهرة ١١٥١٨

تليفون: ٤٥٠٢٨١٣ - تليفاكس: ٤٥٠٢٨١٢